

Biometalle in 10-Aryl-azacorrolen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Vitali Kuhn
aus Lyskowo / D/Russland

1. Referent: Prof. Dr. Martin Bröring

2. Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c Matthias Tamm

eingereicht am: 11.11.2020

mündliche Prüfung (Disputation) am: 22.01.2021

Druckjahr 2021

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

V. Kuhn, S. Bahn Müller, P. Schweyen, M. Bröring: 10-Azacorrole mit aromatischer *N*-Substitution (Poster), 18. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, Göttingen, **2015**.

V. Kuhn, Ç. Baş, S. Bahn Müller, M. Bröring: Towards Supramolecular 10-heterocorroles (Poster), CaSuS-SeLeCa-Joint-Workshop, Bielefeld, **2017**.

V. Kuhn, Ç. Baş, S. Bahn Müller, M.-K. Zaretzke, M. Bröring: Synthesis and Protonation Studies of 10-Azacorroles (Poster), Niedersächsisches Katalyse Symposium, Göttingen, **2018**.

V. Kuhn, Ç. Baş, S. Bahn Müller, M.-K. Zaretzke, M. Bröring: Synthesis of metallated 10-Azacorroles (Poster), 10. International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, München, **2018**.

Моим любимым и близким

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 2015 bis April 2019 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig in den Räumlichkeiten der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Bröring angefertigt.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Bröring für das maßlose mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Anfertigung meiner Dissertation danken. Er konnte mich in zahlreichen Gesprächen mit seiner fachlichen Kompetenz aber auch mit seiner Menschlichkeit in besonders schwierigen Momenten entscheidend voranbringen.

Bei Herrn Prof. Dr. M. Tamm möchte ich mich für die freundliche Übernahme der Position des zweiten Fachprüfers bedanken.

Ein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Sekretariats Frau Becker, Frau Miehe und Frau Giere, die mich bei den bürokratischen Aufgaben mit unendlicher Geduld begleitet haben. Dr. Jörn Rösner danke ich sehr für die Unterstützung bei den besonders schwierigen Momenten im Labor hinsichtlich der fachlichen Fragestellungen. In diesem Zusammenhang gilt ein weiterer Dank dem Ehemaligen Dr. Dimitri Sakow, der mich in zahlreichen Telefonaten mit neuen Ideen inspirierte. Ferner bedanke ich mich bei Dr. Stefanie Bahn Müller, Çağla Baş und Dr. Benedikt Wolfram für die Messungen und Lösungen sowie Verfeinerungen zahlreichen Strukturdaten. Besonders möchte ich mich bei Dr. Stefanie Bahn Müller für ihr unerschöpfliches Engagement bei der Verfeinerung der teilweise hoffnungslosen Strukturdaten danken. Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Martin Hoffmann und Julian Oelmann für das behutsame Anlernen im Bedienen eines Massenspektrometers sowie für die zahlreichen Messungen von Massenspektren. Außerdem danke ich Marc Zaretzke, Jens Krumsieck und Dr. Dirk Baabe für die EPR-spektroskopischen Messungen sowie für die zeitintensive Hilfestellung bei der Interpretation der Ergebnisse. Dr. Dirk Baabe gilt mein besonderer Dank für die Messung der *Mössbauer*-Spektren und für damit verbundene Diskussionen über die physikalischen Hintergründe der magnetischen Messungen. Nicht zu vergessen ist der besonders engagierte Einsatz von Simon Eulberg, Nina Schulze sowie von Dr. Stefanie Bahn Müller beim gründlichen und kritischen Korrekturlesen des Manuskripts. Den Mitarbeitern der Serviceabteilungen für die NMR-Spektroskopie und die

Elementaranalyse sowie der glastechnischen, feintechnischen und der elektronischen Werkstatt sei an dieser Stelle für den reibungslosen Ablauf gedankt. Den CaSuS-Stipendiaten danke ich vom ganzen Herzen für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Eltern danke für den unermüdlichen Einsatz bei der Betreuung unserer kleinen Tochter Taissia und für deren Arbeitszimmer, welches ich zum Zwecke der Anfertigung dieser Arbeit komplett zu meinem Büro umfunktionieren durfte. Meiner Frau Kira danke ich für die gemeinsame Bewältigung zahlreicher kritischer Momente. Während ich mehrmals kurz vor dem Aufgeben stand, konnte sie mich immer wieder aufs Neue motivieren. Ihre unendliche Geduld und der Glaube an mich gaben mir den entscheidenden Mut zur Fertigstellung dieser Dissertation. **Nochmals Danke dafür!**

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	10-Heterocorrol – Kombination aus Corrol und Porphyrin	1
1.2	Einblick in die Syntheseentwicklung zu ausgewählten 10-Heterocorrolen	3
1.3	Zielsetzung	10
2	Synthese	11
2.1	Varianten zur Darstellung von 10-Heterocorrolen	11
2.2	Synthese der 10-Azacorrole mit einer <i>N</i> -Substitution nach Variante C	14
2.3	Nebenprodukte und deren Chemie	22
2.4	Metallierungsstudien zu 10-Heterocorrolen	34
3	Diskussion der Ergebnisse	46
3.1	Charakterisierung der freien 10-Arylazacorrolliganden	46
3.2	Charakterisierung der Metallkomplexe der 10-Heterocorrole	69
3.2.1	Kupfer(II)-Komplexe der 10-Arylazacorrole	69
3.2.2	10-Arylazacorrol-Komplexe mit Metallen der Gruppe X	94
3.2.3	Eisen(III)-Chloridokomplex des 10-Phenylazacorroles	113
3.2.4	Mangan(III)-Chloridokomplexe der 10-Heterocorrole	130
3.2.5	Cobalt(II)-Komplexe der 10-Heterocorrole	142
3.3	Elektrochemische und spektroelektrochemische Studien zu Reaktivität der 10-Heterocorrole	169
4	Zusammenfassung	195
5	Experimenteller Teil	203
5.1	Materialien und Geräte	203
5.2	Synthesevorschriften	206
6	Literaturverzeichnis	237

I. Nomenklatur

Die in der Forschungsarbeit beschriebenen sowohl makrozyklischen als auch offenkettigen Verbindungen werden zum besseren und schnelleren Verständnis mit einer Abkürzung versehen (Abbildung 1). Die Bezeichnungen „oe“ (**O**ctaethyl-) bzw. „dpoe“ (*meso*-**D**iphenyl**o**ctaethyl-) sind für die peripheren Substitutionsmuster reserviert. Für die genaue Bezeichnung der offenkettigen, pyrrolischen Verbindungen wird an dieser Stelle die Abkürzung „bd“ (**B**idipyrinato-) eingeführt. Eine Abkürzung für die jeweilige Substitution des Heteroatoms in 10-Position (N, O, S, Se, Si etc.) wird ebenso gesondert gekennzeichnet wie eine aromatische Substitution „xyph“ (x: Position am Phenylring, y: Atomsorte an dieser Position, ph: Phenyl-). Im Falle einer koordinierten Einheit kommt die jeweilige Elementbezeichnung zum Einsatz. Die funktionellen Gruppen an den α -Positionen am Bidipyrin erhalten vor der koordinierenden Einheit jeweilige Abkürzungen bzw. auch Elementbezeichnungen (z. B.: Methyl-: me, Methoxy-: ome, Bromo-: Br). Die restlichen für die vorliegende Forschungsarbeit relevanten Verbindungen werden im jeweiligen Kapitel separat behandelt.

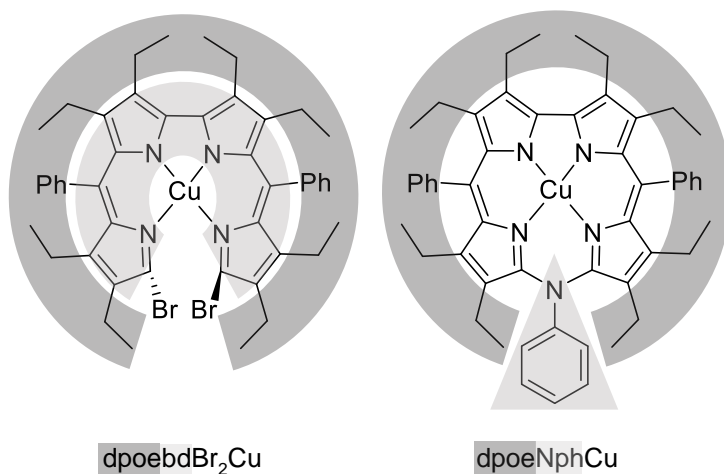


Abbildung 1: Beispielhafte Nomenklatur des dibromierten Bidipyrinato-Kupferkomplexes dpoebdBr2 (links) und des Makrozyklus dpoeNphCu (rechts).

II. Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
Ar	Aryl
Ac	Acetyl
Bn/bn	Benzyl
<i>br</i>	breit
Ct...Ct	<i>center to center distance</i>
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
CV	Zyklische Voltammetrie
δ_{Fe}	Isomerieverschiebung (<i>Mössbauer-Spektroskopie</i>)
ΔE_Q	elektrische Quadrupolaufspaltung (<i>Mössbauer-Spektroskopie</i>)
$\Gamma_{1/2}$	natürliche Linienbreite (<i>Mössbauer-Spektroskopie</i>)
δ	chemische Verschiebung
<i>d</i>	Dublett
d	Tage
DC	Dünnschichtchromatografie
DCE	1,2-Dichlorethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ea	Ethylamin
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FP	Formalpotenziale
h	Stunden
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>

HR	<i>high resolution</i>
<i>h.s.</i>	<i>high spin</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum correlation</i>
HV	Hochvakuum
<i>i. s.</i>	<i>intermediate spin</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
J	magnetische Austauschkopplungskonstante
LM	Lösungsmittel
<i>l. s.</i>	<i>low spin</i>
LS	<i>lateral shift</i>
LUMO	<i>lowest occupied molecular orbital</i>
M	Metallion
<i>m</i>	Multiplett
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minuten
MPS	<i>mean plane separation</i>
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	<i>n</i> -Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
NIR	<i>near infrared</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernmagnetische Resonanz)
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy</i>
Nu	Nukleophil
PMDTA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
Ph/ph	Phenyl
PhCN	Benzonitril
ppm	<i>parts per million</i>
py	Pyridin
pr	Propyl
<i>q</i>	Quartett
R	Rest

R _F	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
S	Gesamtspinquantenzahl
SEC	Spektroelektrochemie
s	Singulett
sh	<i>shoulder</i>
SW	<i>square wave</i>
t	Triplett
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	<i>ultraviolet/visible</i>
X	Halogenatom, -ion

1 Einleitung

1.1 10-Heterocorrol – Kombination aus Corrol und Porphyrin

Porphyrin

Bei der Ligandenklasse der Porphyrine handelt es sich um makrozyklische Verbindungen mit D_{4h} -Symmetrie, die aus methylenverbrückten, pyrrolischen Einheiten bestehen und eine aromatische $18-\pi$ -Struktur besitzen (Abb. 2). Porphyrine beteiligen sich an zahlreichen biologischen Prozessen vieler Pflanzen, Tiere und Bakterien. In Gegenwart der Porphyrine und verwandter Makrozyklen finden in Lebewesen essentielle Transport- und Stoffwechselprozesse (Hämoglobin, Cytochrom c, Cytochrom c Oxidase, Cytochrom P_{450} , Coenzym B_{12} , Myoglobin) statt.^{[1][2][3][4]} Diese Tatsache begründet das stetig steigende Interesse an der Erforschung von Bioporphyrinen. Porphyrine werden seit langer Zeit in einer Vielzahl von Forschungsarbeiten in Bereichen wie supramolekulare Chemie^[5], Katalyse^[6], optische Sauerstoffsensorik^{[7][8]} oder Wasserstofferzeugung^[9] beschrieben und diskutiert.

Corrol

Corrole sind im Vergleich zu nativen Porphyrinen rein synthetischen Ursprungs.^[10] Diesem Makrozyklus fehlt ein *meso*-Kohlenstoffatom, wodurch die Symmetrie dieser Verbindung von D_{4h} zu C_{2v} herabgesetzt wird (Abb. 2). Dabei behält das Molekül trotz der Symmetrierniedrigung das tetrapyrrolische, aromatische $18-\pi$ -Elektronen-System eines Porphyrins. Die vollständige Deprotonierung des Corrols liefert dennoch einen trianionischen Liganden, der im Gegensatz zu den verwandten Porphyrinen in der Lage ist, hohe Oxidationsstufen in Übergangsmetallen zu stabilisieren.^[11a,12,11b,11c] Corrole sind aktuell in Hinblick auf die Energiegewinnung und -speicherung durch Wasserstofferzeugung^{[13][14]} und für den Einsatz in Photovoltaik-Systemen^{[15][16]} sehr interessant.

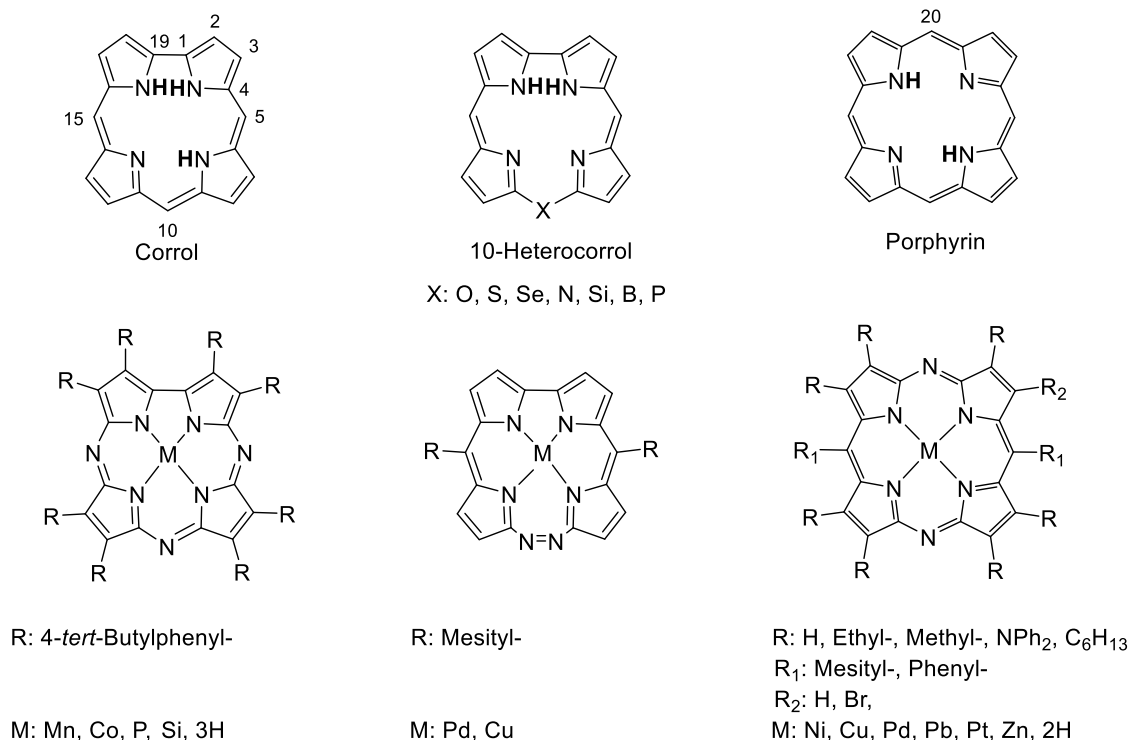


Abbildung 2: Grundgerüst des Corrols, 10-Heterocorrols, Porphyrins sowie ausgewählte Makrozyklen mit einem *N*-manipulierten Grundgerüst: Corrolazin, *meso*-Diazacorrphycen und Diazaporphyrin.

10-Heterocorrol

10-Heterocorrole unterscheiden sich von den Corrolen lediglich in dem Brückenatom (O, S, Se,^[17–19] N,^[20–22] Si,^[23] B,^[24] P^[25]) in 10-Position. Hieraus ergibt sich für einige Vertreter dianionischer Charakter wie bei den nativen Porphyrinen. Folglich tritt eine verengte N₄-Kavität wie bei den Corrolen zutage. Die Kombination der Eigenschaften von Porphyrinen und Corrolen in den 10-Heterocorrolen macht diese Ligandenklasse besonders interessant in Bezug auf die koordinativen und daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften gebundener Biometalle.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit stellt die Erforschung der 10-Heterocorrole mit einem Stickstoffatom in der 10-Position dar, deren synthetischer Zugang insbesondere der vollständig substituierten 10-Azacorrole bis heute nur wenig Alternativen bietet. Die Einführung der Stickstoffatome in das Rückgrat eines Corrinoids bzw. Porphyrinoids hat eine sehr lange Geschichte und geht in die 30er Jahre des letzten Jahrhunderts zurück, in denen *H. Fischer* die Synthese zum Diazaporphyrin vorstellte.^[26] Seitdem stieg das Interesse an solchen Systemen stetig. Heutzutage existiert eine Vielzahl an Publikationen zu Diazaporphyrinen, die einen

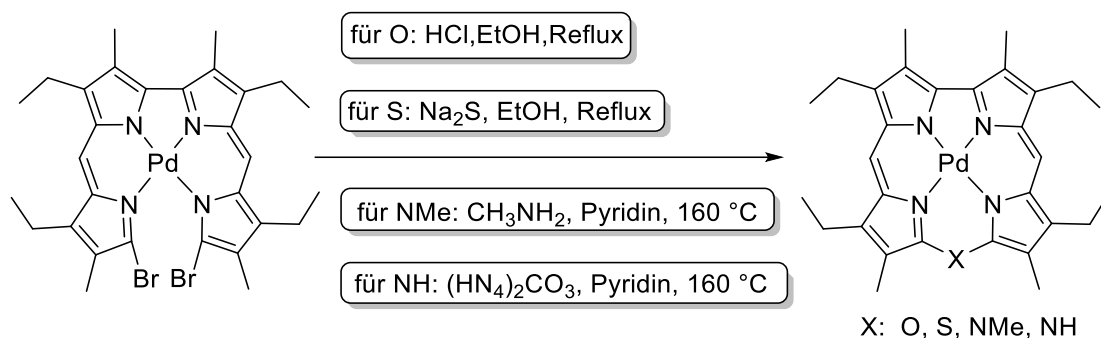
unentbehrlichen Bestandteil der Chemie der Makrozyklen unter dem Aspekt der künstlichen Photosynthese, Umwandlung von Sonnenenergie, Entwicklung von nichtlinearen optischen und optoelektronischen Materialien sowie von Nahinfrarotlichtempfindlichen Photosensibilisatoren darstellen (Abb. 2).^{[27][28][29][30][31][32]} Weitere nicht weniger interessante Vertreter der Familie Azaporphyrine mit einem, drei oder vier Stickstoffatomen in den *meso*-Positionen sind länger bekannt und sind mittlerweile sehr gut erforscht.^{[33][34][35]} Im Jahr 2001 verändert *D. P. Goldberg* et al. die Chemie der Tetraazamakrozyklen stark mit der Synthese des ersten Corrolazins, welches er aus einem Tetraazaporphyrin durch eine Ringverengung gewinnen konnte.^[36] Mit dem trianionischen Charakter eines Corroloids und dem daraus resultierenden Potential einige hochvalente Übergangsmetallionen zu stabilisieren, sind solche kontrahierten Makrozyklen für die Katalyse sehr interessant.^{[37][38]}

Erwähnenswert ist an dieser Stelle auch die gezielte Synthese zu sogenannten *N-confused* und *neo-N-confused* Corrolen aus dem Jahr 2011, welche aus der Sicht der Koordinationschemie einen Makrozyklus mit einem divalenten Charakter beschreiben. Das Besondere an diesen Verbindungen sind die *N*-Heteroatome in den Positionen eins, zwei oder sieben, die maßgeblich die optischen Eigenschaften der Makrozyklen beeinflussen.^[39] Vor kurzem wurde eine weitere außergewöhnliche Verbindung das *meso*-Diazacorrphycen vorgestellt, welche zwei direkt benachbarte *N*-Atome im Gerüst trägt und dadurch dem Corrphycen strukturell sehr ähnlich ist (Abb. 2).^[40]

1.2 Einblick in die Syntheseentwicklung zu ausgewählten 10-Heterocorrolen

Angefangen in den 1960 Jahre leisteten *Johnson* et al. die Pionierarbeit auf dem Gebiet der 10-Heterocorrole.^[41,10] Sie synthetisierten die ersten β -substituierten 10-Heterocorrole ausgehend vom dibromierten Palladium(II)-Dipyrin in einer Zyklisierungsreaktion, wobei anfänglich das Produkt als ein Pd(IV)-corrolkomplex mit einer Hydroxygruppe als Axialligand postuliert wurde. Später erwies sich diese Annahme als falsch und die erste Verbindung aus der Klasse der 10-Heterocorrole mit einem Sauerstoffatom in der 10-Position wurde isoliert (Schema 1). Die Vorarbeit auf diesem Gebiet wurde unverzüglich mit dem Einsatz weiterer Heteroatome (S, N) ausgeweitet. Wie in dem Fall des ersten 10-Oxacorrols wurde bei der Synthese des ersten 10-Thiacorrols das dibromierte Palladium(II)-Dipyrin im kochenden Ethanol mit Natriumsulfid umgesetzt. Ebenso berichten *Johnson* et al. im Jahr 1963 über die

erfolgreiche Synthese, angelehnt an die anfänglichen Studien zu dem 10-Oxacorrol, der ersten 10-Azacorrole.

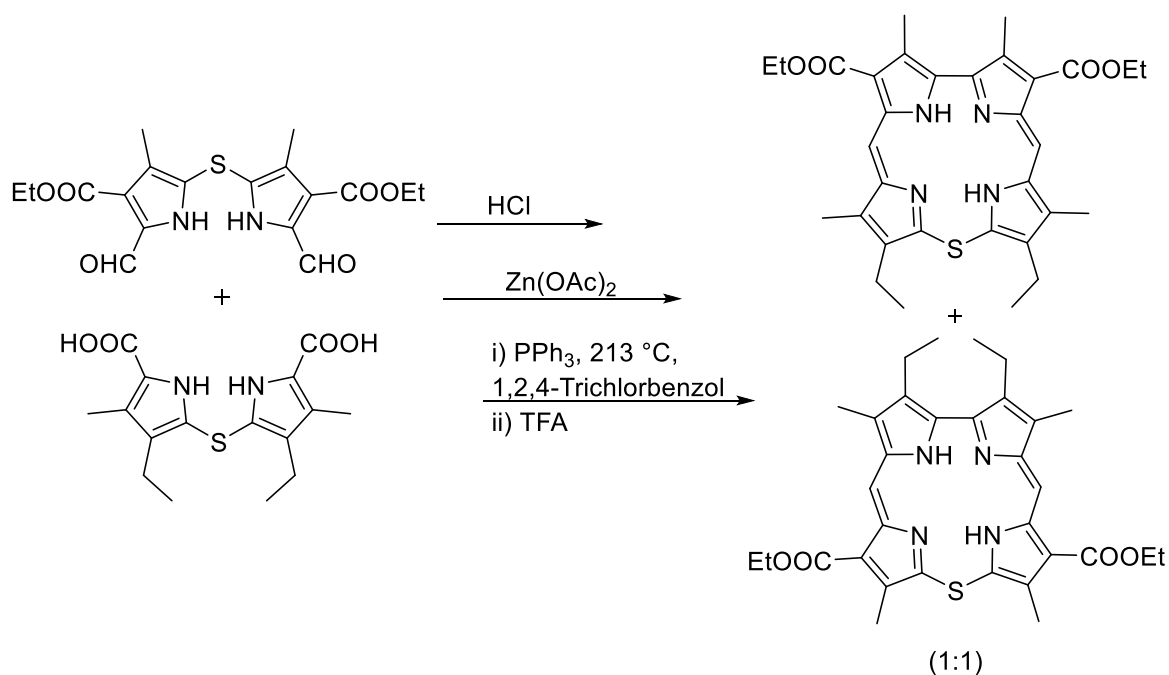


Schema 1: Synthese der ersten Corrole mit einem Heteroatom in der 10 Position.^[41,10]

Die Berichte über die ersten Erfolge auf dem Gebiet der 10-Heterocorrole stellten noch keine gute Grundlage für einen effizienten Zugang zu solchen Systemen dar. Das lag vor allem an folgenden Gründen:

- Überstöchiometrische Menge an Palladiumverbindungen werden bei der literaturbekannten C-C-Kupplungsreaktion benötigt
- Die beabsichtigte Demetallierung des Pd(II)-Oxacorrols mit klassischen Methoden ist nicht möglich
- Die Gesamtausbeuten über die fünf Reaktionsschritte betragen maximal 4%

Mit dieser Erkenntnis ist es nicht verwunderlich, dass der synthetische Zugang zu der Klasse der 10-Heterocorrole für mehrere Jahrzehnte verwehrt blieb. Eine Ausnahme für die späteren Erfolge, stellt die im Jahre 1972 von *Grigg* et al. vorgestellte Synthese zu den 10-Thiacorrolen dar.^[42] *Grigg* ist es zunächst gelungen, ausgehend von zwei unterschiedlichen Bispyrrolylsulfid-Bausteinen das Zn(II)-Dithiaporphyrin zu synthetisieren, welches in einer darauffolgenden Schwefelextursion^[43] und anschließender Demetallierung zu 10-Thiacorrolliganden umgesetzt wird (Schema 2). Allerdings erweist sich auch diese Syntheseroute auf Grund der geringen Gesamtausbeuten nicht als besonders zukunftssträftig.

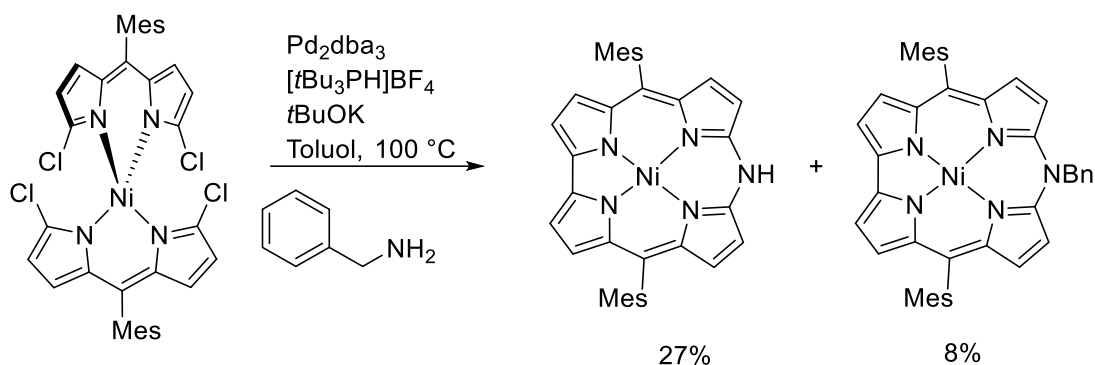


Schema 2: Die Synthese der β -substituierten, freien 10-Thiacorrolliganden nach Grigg.^[42]

Erst fast vier Jahrzehnte später berichten *Bröring, Holthausen* et al. über die erste Synthese eines vollständig substituierten 10-Oxacorroles.^[44] Seitdem nimmt die Forschung auf dem Gebiet der 10-Heterocorrole zu und zwei Arbeitsgruppen unter der Führung von *Shinokubo* in Japan bzw. von *Bröring* in Deutschland dominieren auf dem Gebiet der 10-Heterocorrole.

Im folgenden Abschnitt wird hauptsächlich der exemplarische und zugleich nicht ganz chronologische Ablauf der Entwicklung der 10-Azacorrolsysteme präsentiert. In den Vordergrund rückt vor allem wie unterschiedlich die beiden Arbeitskreise deren Synthesewege geplant und letztendlich umgesetzt haben.

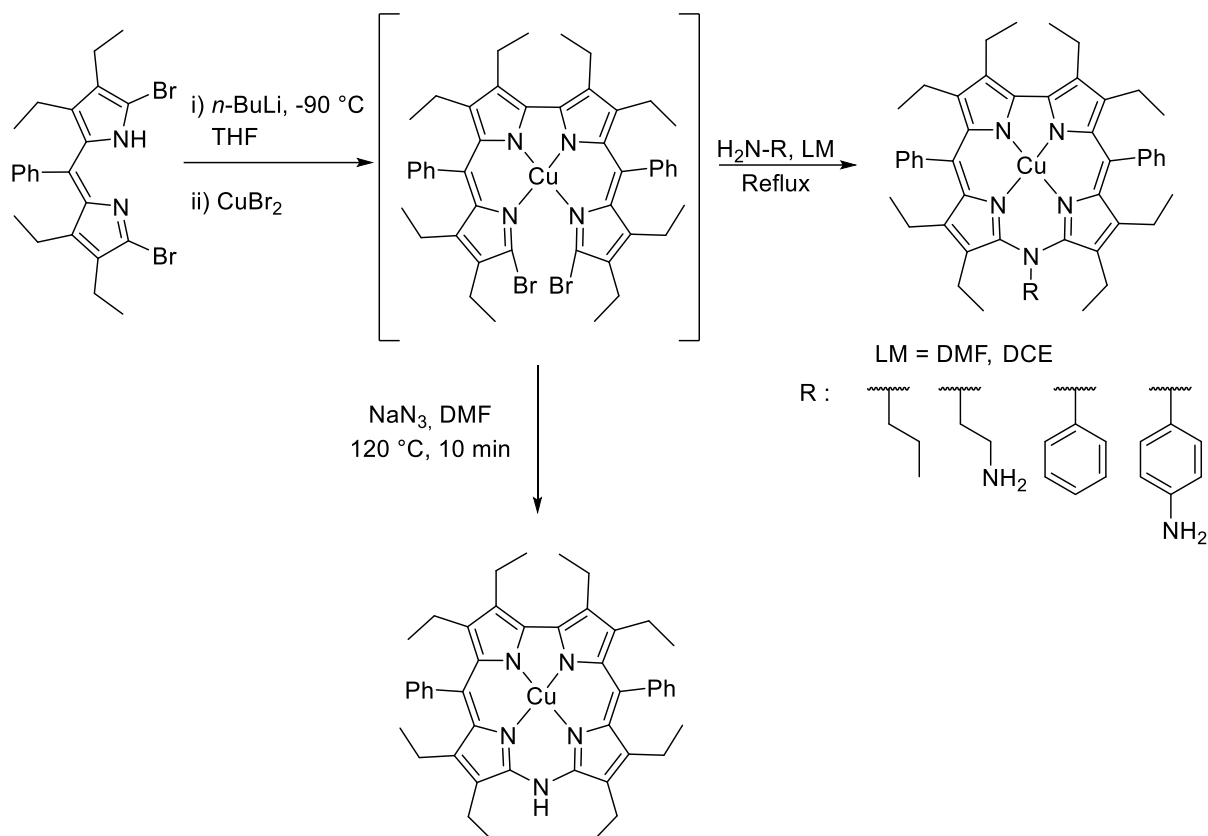
Shinokubo et al. beschreibt in seiner Arbeit den Erhalt von 10-Azacorrolderivaten mit Hilfe der palladiumkatalysierten *Buchwald-Hartwig*-Aminierung am α -chlorierten Bis-(dipyrinyl)-Nickelkomplex in Gegenwart von Benzylamin. (Schema 3).^[22] Etwa zur selben Zeit wird im AK *Bröring* in einer zweistufigen Syntheseroute ausgehend von dem vollständig substituierten α -bromierten Dipyrromethen über den offenen Bidipyrinkupferkomplex und anschließendem Umsatz mit aliphatischen bzw. aromatischen Aminderivaten zum 10-Azacorrol geschlossen (Schema 4).^[45]



Schema 3: Synthese von 10-Azacorrolen mit Hilfe einer palladiumkatalysierten *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.^[22]

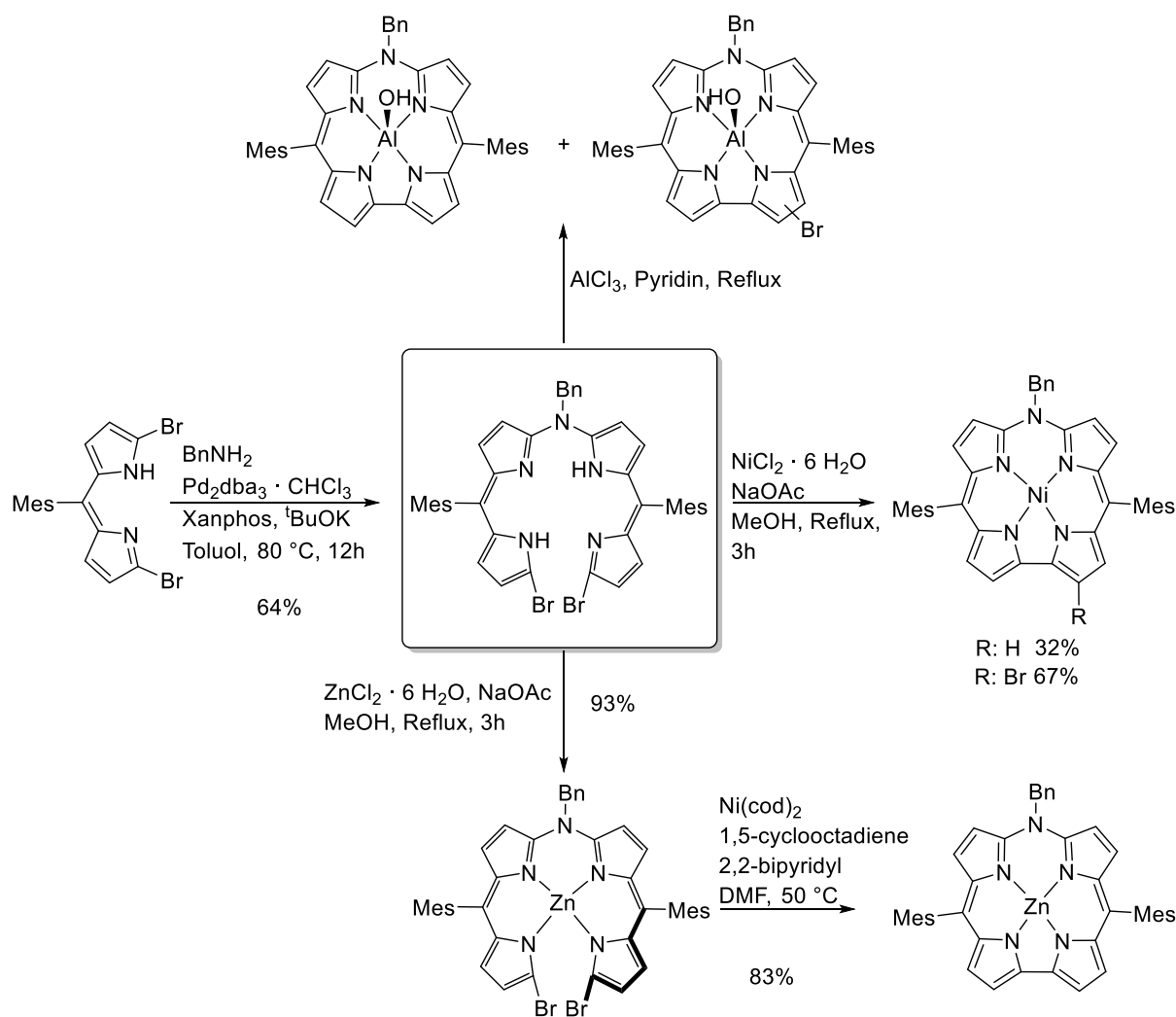
Der wesentliche strukturelle Unterschied beider Systeme besteht darin, dass, abgesehen von koordinierenden Metallen, die Verbindungen von *Sakow* im Gegensatz zu denen von *Shinokubo* in der Peripherie mit Ethylgruppen abgesättigt sind.

Zwar gelingt *Sakow* die Isolierung einiger Kupferkomplexe des 10-Azacorrols, jedoch ist dem wissenschaftlichen Beitrag aus dem Jahr 2013 zu entnehmen, dass die eingehende Untersuchung der dargestellten Cu(II)-10-Azacorrole weitestgehend ausblieb. Die Charakterisierung erfolgte lediglich mit Hilfe von den Absorptionsspektren sowie durch hochaufgelöste Massenspektrometrie.^[45]



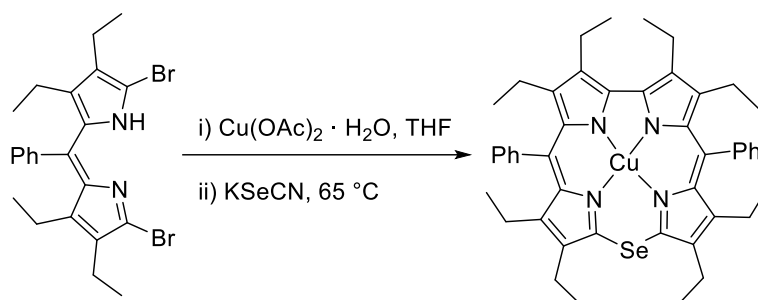
Schema 4: Synthese der Kupfer-10-Azacorrole mit aliphatischer und aromatischer *N*-Substitution.^[45]

Sowohl *Shinokubo* et al. als auch *Bröring* et al. bauen die Heteroatome in bereits bestehende Metallkomplexe ein. Das ändert sich ab dem Jahr 2012 mit der neuer Möglichkeit die halogenierten Dipyrromethene mit einem Stickstoffatom vor dem Metalleinbau zu verbrücken um diese in Folgechemie zu metallieren und unter reduktiver Dehalogenierung zu zyklisieren. Der Vorteil dieser Methode sind die deutlich gesteigerten Ausbeuten in Vergleich zu bis dahin bekannten Syntheseverarianten. Die wesentlichen Ergebnisse aus dieser Zeit sind in dem Schema 5 zusammengefasst. Jedoch macht der Einsatz eines Palladiumkatalysators diese Synthese etwas kostspielig. Dem Schema 5 ist zu entnehmen, dass neben den Zn(II)- bzw. Ni(II)-10-Azacorrollderivaten die bis dahin nicht bekannten fünffachkoordinierten Al(III)-10-Azacorrollderivate dargestellt werden konnten. Es wird an dieser Stelle nicht beabsichtigt die Synthese der in Schema 5 präsentierten Verbindungen genauer zu erläutern. Es soll lediglich verdeutlicht werden, dass das Interesse am Erhalt solcher Systeme seit den 1960-er Jahre stark zugenommen hat.



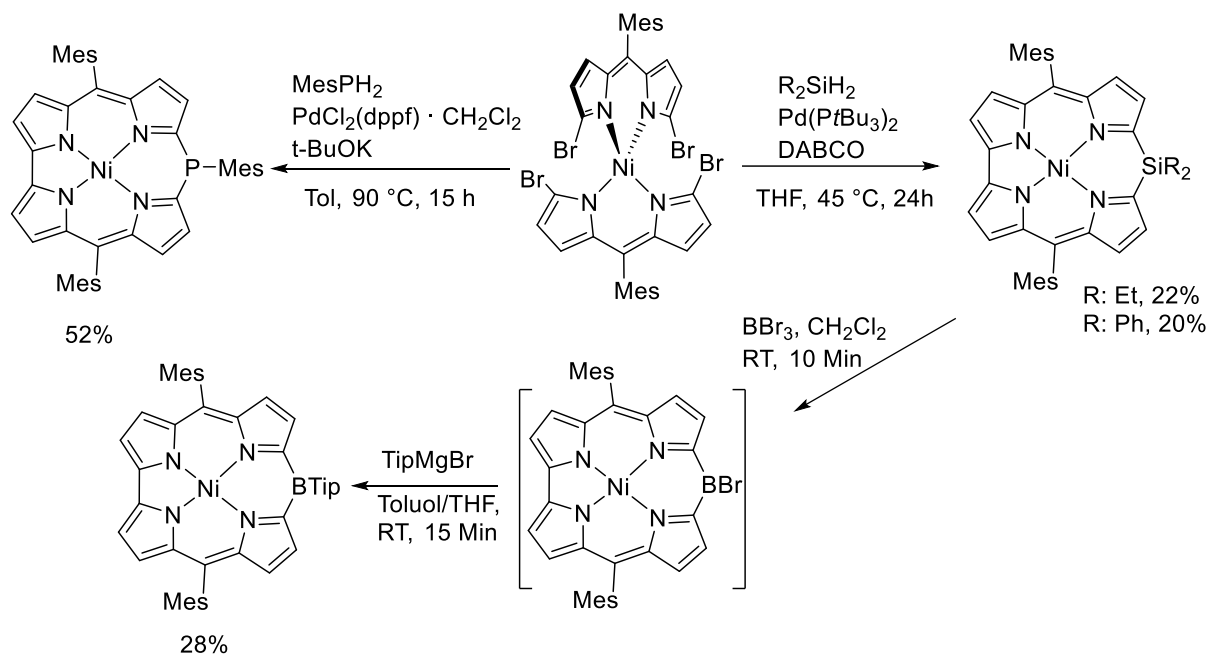
Schema 5: Synthese von Ni(II)- 2-Bromo-, Zn(II)- und von Al(III)-10-Azacorrol.^[20,21]

In einem weiteren wissenschaftlichen Beitrag von *Bröring* zur Darstellung der 10-Heterocorrole wird dieses Interesse verdeutlicht. Neben den 10-Azacorrolen werden hier auch die Heteroatome aus der homologen Reihe des Sauerstoffs verwendet. Dabei geht der Autor, neben 10-Oxa- bzw. 10-Thiacorrolen, auch auf die Synthese bis dahin unbekannter vollständig substituierten 10-Selenacorrole ein.^[17–19] Wie in dem Fall der Cu(II)-10-Azacorrole wird das vollständig substituierte α -bromierte Dipyrrin eingesetzt, welches in einer zweistufigen kupferkatalysierten Templatsynthese zum Cu(II)-10-Heterocorrol zyklisiert (Schema 6). Im nächsten Schritt ist es möglich den Kupferkomplex mit Zinn(II)-dichlorid zum freien 10-Selenacorrols umzusetzen.



Schema 6: Synthese von Octaethyldiphenyl-Cu(II)-10-Selenacorrol.^[19]

Ein weiteres Heteroatom Silizium kam zum Einsatz bei der Synthese von 10-Heterocorrolen. *Shinokubo*, et al. berichten über eine erfolgreiche Synthese, bei der in einer Palladium katalysierten Silylierung der α,α' -Dibromodipyrrin-Nickel(II)- Komplex zum Ni(II)-10-Silacorrol umgesetzt wird.^[23]



Schema 7: Synthesewege zur Ni(II)-Komplexen der *meso*-substituierten-10-Sila-, 10-Phospha- und 10-Boracorrole.^[23–25]

Aktuell erschienen zwei weitere Publikationen zu 10-Heterocorrolen (Schema 7), die sich mit der Synthese der 10-Phospha- bzw. 10-Boracorrolen beschäftigen. Analog zu 10-Silacorrolen kommt bei dem 10-Phosphacorrol als Vorstufe der α,α' -Dibromodipyrrin-Nickel(II)-Komplex zum Einsatz, welcher unter modifizierten Reaktionsbedingungen nach Zugabe von Mesitylphosphin zyklisiert.^[25] Dagegen erfolgt die Synthese zum 16- π -Antiaromaten Ni(II)-10-Boracorrol ausgehend vom korrespondierenden 10-Silacorrol in einer Transmetallierung des Siliziumatoms mit Hilfe von Bortribromid, wobei die Isolierung des bromierten Makrozyklus an der hoher

Reaktivität scheitert. Erst wenn das Bromatom gegen die Triisopropylphenylgruppe ausgetauscht wird, ist der Ni(II)-10-Boracorrrolkomplex stabil.^[24]

1.3 Zielsetzung

Aufbauend auf den Resultaten von *D. Sakow* und den Erkenntnissen aus der eigenen Masterarbeit soll im Rahmen dieser Dissertation die Chemie der 10-Arylazacorrole entwickelt werden. Hierzu soll zunächst die Zugänglichkeit von Vertretern dieser porphyrinoiden Liganden verbessert werden, wobei der Fokus auf vollständig substituierten und damit für Folgereaktionen am besten geschützten Derivaten liegen wird. Die Koordinationschemie der anvisierten Arylazacorrole soll in einem zweiten Schritt entwickelt werden, wobei besonders die Biometalle der 3d-Reihe im Fokus stehen sollen. Systematische Studien zu den Strukturen, spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie zur Reaktivität dieser Metallkomplexe sind als Abschluss dieser Arbeit vorgesehen.

2 Synthese

2.1 Varianten zur Darstellung von 10-Heterocorrolen

Seit der ersten Synthese des 10-Oxacorroles im Jahr 1960 bis heute existiert nur eine Handvoll an Veröffentlichungen zum Thema 10-Heterocorrole. In der Abbildung 3 ist der zeitliche Verlauf der publizierten Werke als Balkendiagramm dargestellt.

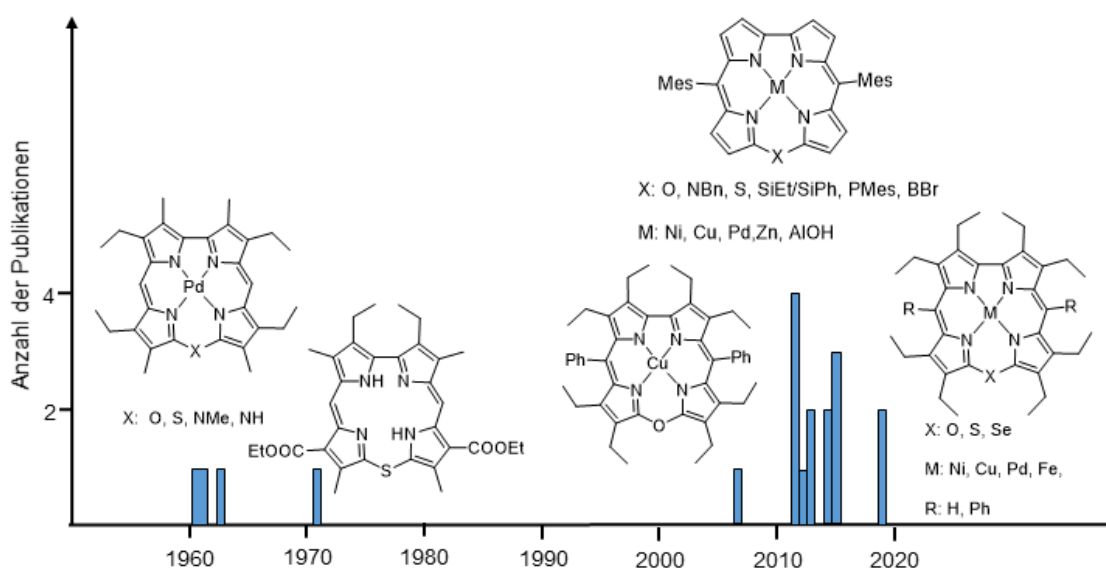


Abbildung 3: Zeitliche Entwicklung der publizierten Werke zur Synthese der 10-Heterocorrole unter der Angabe der häufigsten Substitutionen sowie verwendeten Metalle (publizierte Dissertationen ausgenommen).^[46]

Um die in der Abbildung 3 gezeigten 10-Heterocorrole darzustellen werden prinzipiell vier mögliche Varianten herangezogen. Eine Ausnahme bildet dabei die Synthese der vor kurzem veröffentlichten 10-Boracorrole (vgl. Kap. 1. Einleitung).^[24] In Abbildung 4 sind die vier Varianten schematisch dargestellt. Bei der Variante A wird mit Hilfe einer Oxidation das bereits in 10-Position verbrückte Bisdipyrin zum Makrozyklus geschlossen. Neben *Johnson* et al. mit der Synthese von den 10-Thiacorrolen, war *Shinokubo* et al. sehr erfolgreich im synthetischen Zugang von 10-Azacorrolenderivaten nach dieser Variante (vgl. Kap. 1.2 Einleitung). Die Variante B ist bereits seit dem Anfang der 1970-iger Jahre bekannt. Dabei erreicht *Grigg* die Zyklisierung zum Makrozyklus durch eine [2+2]-Kondensation zweier schwefelhaltiger Bisdipyrinbausteine (vgl. Kap. 1.2 Einleitung). Die Variante C gehört zu den Anfängen an der Erforschung der 10-Heterocorrole. Dabei wird der Ring durch den Heteroatomeinbau geschlossen.^[45] Die letzte Variante D stellt streng genommen eine

Kombination aus den beiden Varianten A und C dar, wobei die Oxidation durch direkte C-C-Kupplung mit dem gleichzeitigen Einbau eines Heteroatoms den Ringschluss bewirkt.^[17,18,47]

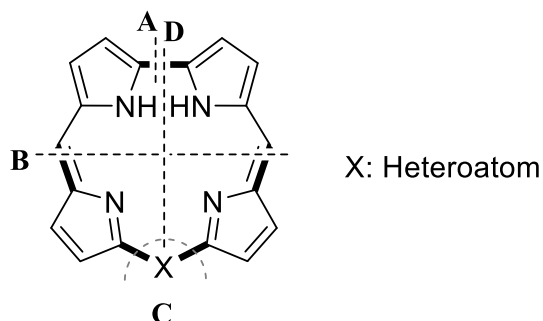
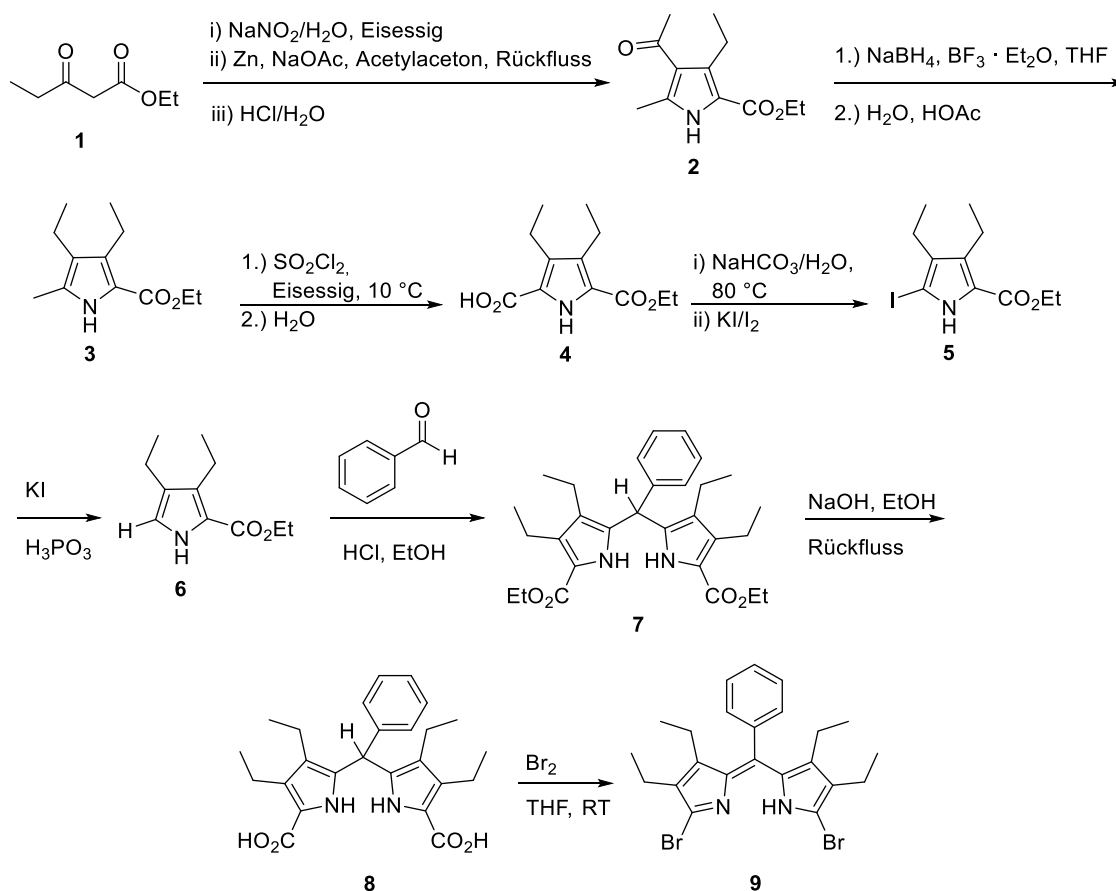


Abbildung 4: Potentielle retrosynthetische Schritte zur Darstellung von 10-Heterocorrolen (Varianten A-C).

Bei der systematischen Betrachtung aller oben beschriebenen Varianten aus der fast 60-jährigen Geschichte der 10-Heterocorrole lassen sich folgende Aspekte zum aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der 10-Azacorrole extrahieren. Die Variante A scheint eine gute Möglichkeit zu sein, um β -freie 10-Azacorrollderivate zu erhalten. Für die Variante B existieren keine literaturbekannten Bausteine. Die ersten synthetisierten Verbindungen nach Variante C finden zwar ihre Erwähnung in wenigen veröffentlichten Publikationen, bleiben jedoch bis heute eher eine Randerscheinung. Die Variante D scheint auf den ersten Blick eine potente Möglichkeit zu sein um die 10-Azacorrollderivate analog zu den 10-Thiacorrolen zu erhalten, erweist sich allerdings als irreführend. Zwar gelingt grundsätzlich die Synthese zum Diazaporphyrin^{[48][49][45]}, der anschließende Versuch einer Extrusion in DMF bei 120 °C bleibt jedoch erfolglos.^[50]

Nach einer gründlichen Überlegung zur Darstellung von Octaethyl-*meso*-diphenyl-10-*N*-corrolen werden im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit die Pionierarbeit von *Johnson* bzw. die ersten Ergebnisse von *D. Sakow* herangezogen. Die synthetischen Ansätze basieren auf der Variante C, bei der in einer zweistufigen Synthese ausgehend vom vollständig substituierten α -bromierten Dipyrromethen über einen offenen Cu(II)-Bidipyrriinkomplex gefolgt von dem Einbau eines Stickstoffatoms der Makrozyklus geschlossen wird (s. Schema 4).

Das vollständig substituierte α -bromierte Dipyrrromethen **9** ist als Baustein nicht kommerziell erhältlich und muss daher nach einer literaturbekannten neunstufigen Syntheseroute zunächst hergestellt werden (Schema 8).



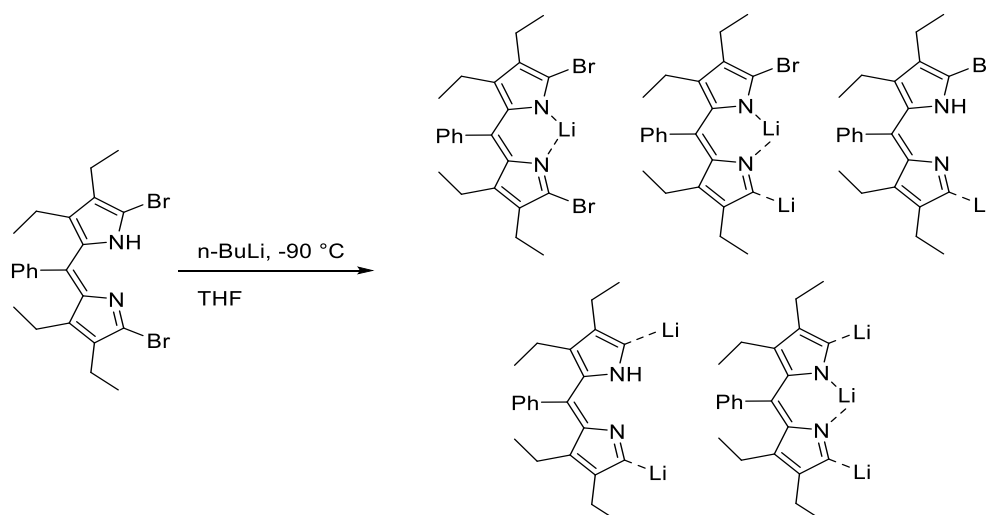
Schema 8: Synthese des vollständig substituierten α -bromierten Dipyrrromethens **9**.

Die benötigten Dipyrrine bestehen aus zwei mittels einer *meso*-Methinbrücke verknüpften Pyrroleinheiten. Diese sind nach einer wohlbekannten, hier modifizierten Syntheseroute nach *Paal-Knorr* zugänglich.^[51] Zunächst wird eine zweistufige Synthese zum vollständig substituierten Pyrrol **2** durchgeführt. Diese beginnt mit einer *Blaise*-Reaktion, bei der Propionitril und α -Bromessigsäureethylester mit aktiviertem Zink zum β -Ketoester **1** umgesetzt werden. Die erhaltene Verbindung wird im nächsten Schritt mit Acetylaceton und Natriumnitrit in einer zinkvermittelten Reaktion zum Acetylpyrrol **2** umgesetzt. Die Reduktion der Ketogruppe am Acetylpyrrol **2** gelingt durch *in situ* erzeugtes Boran. Das erhaltene Pyrrol **3** wird daraufhin mit Hilfe von Sulfurylchlorid oxidiert und zur Carbonsäure **4** hydrolysiert. Die isolierte Carbonsäure **4** liefert in einer Halogendecarboxylierung das Iodpyrrol **5**.^[52] Die Verbindung **5** wird mit Kaliumiodid und Phosphonsäure zum α -freien Pyrrol **6** reduziert^[53] und im Weiteren mit Benzaldehyd zum Dipyrrromethan **7** kondensiert. Das Dipyrrromethan **7** wird zur

Dicarbonsäure **8** verseift, welche im nächsten Schritt zum Dipyrrromethen **9** decarboxyliert und bromiert wird.^[45,54]

2.2 Synthese der 10-Azacorrole mit einer *N*-Substitution nach Variante C

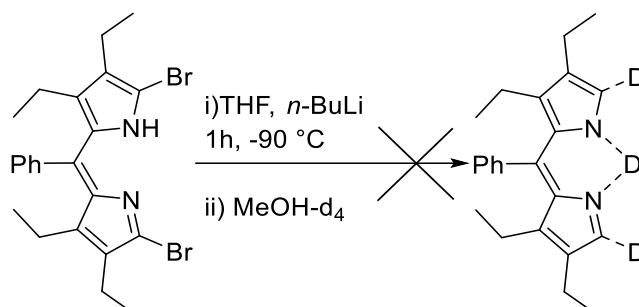
Sakow beschreibt in seinem wissenschaftlichen Beitrag, dass unter den von ihm beschriebenen Bedingungen (vgl. Schema 4) nur sehr geringe Ausbeuten möglich sind und daher die Optimierung der Reaktionsbedingungen notwendig ist. Dabei geht er auf zwei entscheidende Aspekte ein, auf die Bildung des Bidipyrrin-Cu(II)-Komplexes **21** sowie auf die für die signifikanten Ausbeuten verantwortliche Konkurrenzreaktion zum Kupfer(II)-10-Oxacorrol **10**.^[45] Mit dem dargestellten α -bromierten Dipyrrromethen **9** in der Hand soll durch schrittweise gedankliche Reaktionsabfolge die Problematik der geringen Ausbeuten besser verstanden werden.



Schema 9: Mögliche Lithiierungsprodukte **11-15** nach der Behandlung des α -bromierten Dipyrrromethens **9** mit *n*-Butyllithiumlösung in THF bei -90 °C.

In dem Schema 9 sind die möglichen Produkte nach dem Umsatz von **9** mit *n*-BuLi-Lösung abgebildet. Einfach, zweifach, aber auch dreifach lithiierte Verbindungen sind theoretisch möglich. Um herauszufinden welche der illustrierten Produkte überwiegend vorliegen, werden einfache Deuterierungsversuche durchgeführt. Es wird eine Reihe an Experimenten durchgeführt, bei denen das Dipyrrromethen **9** in THF innerhalb von 30 Minuten mit einer *n*-BuLi-Lösung bei -90 °C versetzt, für eine weitere Stunde gerührt und anschließend mit Zugabe von deuteriertem Methanol beendet wird (Schema 10). Nach Aufreinigung wird von dem Produkt ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Das überraschende Resultat dabei ist, dass die Resonanzen aus dem

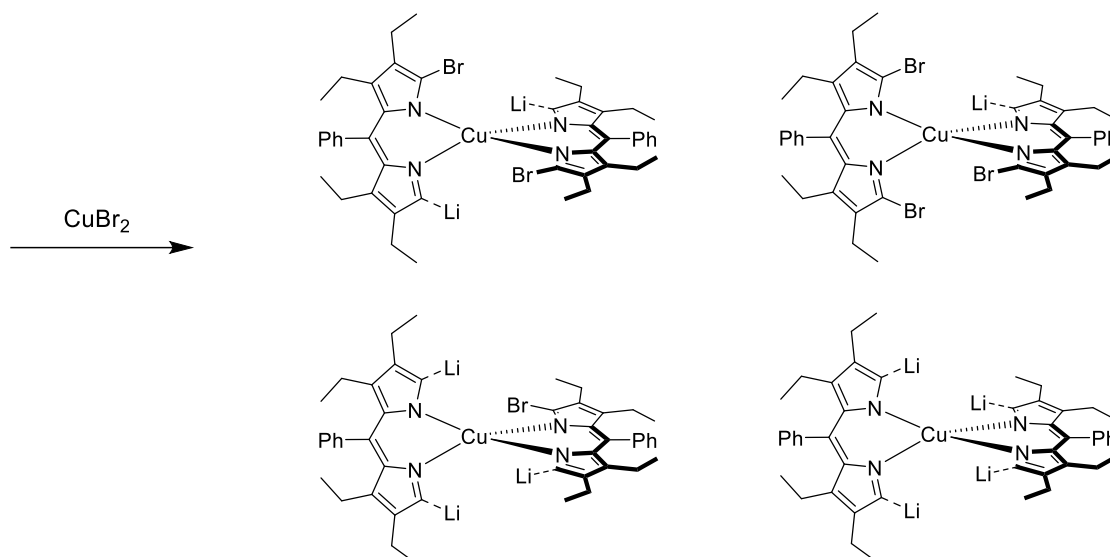
Spektrum des Produkts mit dem der Ausgangsverbindung **9** identisch sind. Auch weitere Experimente mit längeren Reaktionszeiten bleiben erfolglos.



Schema 10: Deuterierungsversuche mit MeOH-d₄ zu **16** am Beispiel des dreifach lithiierten Dipyrromethens **9**.

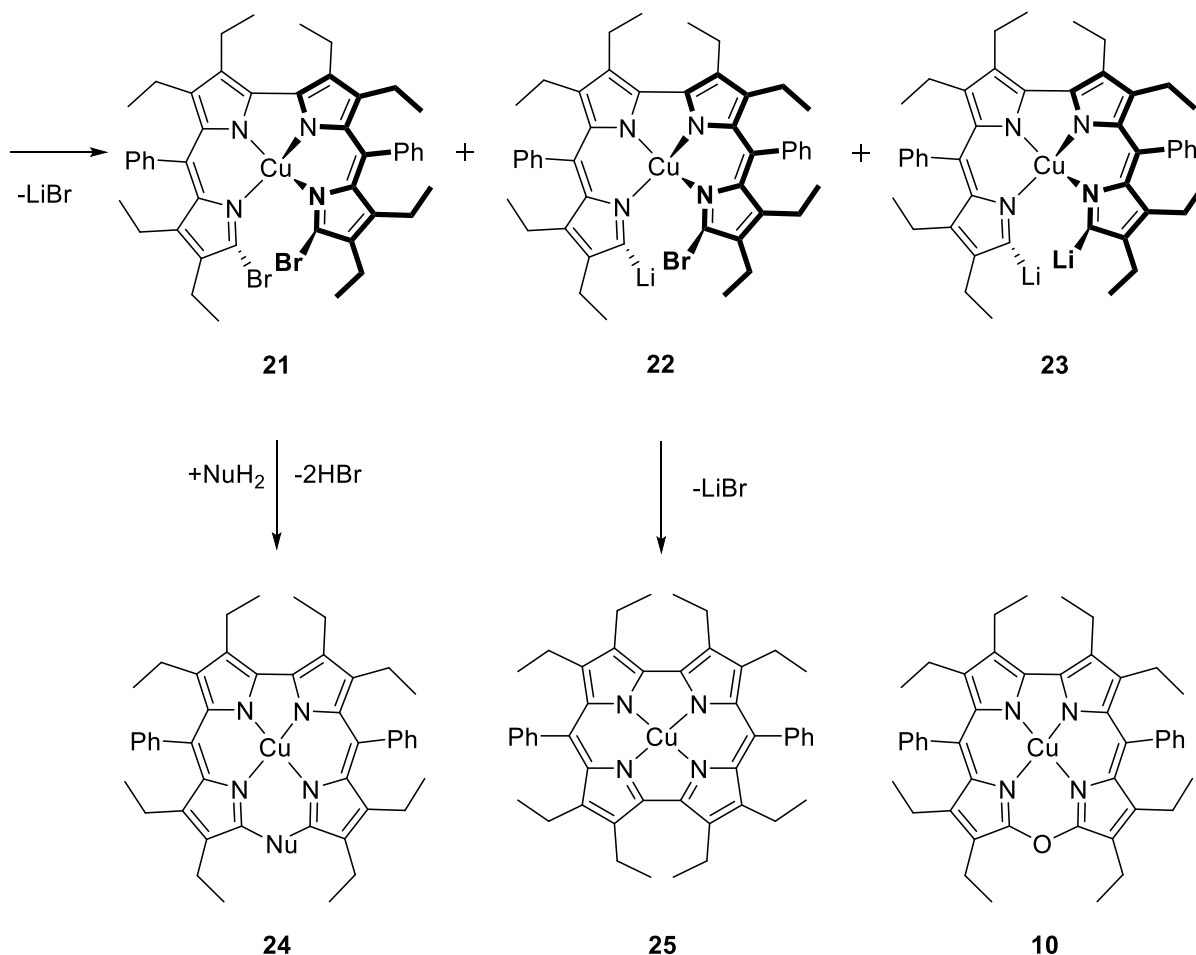
C-C-Kupplungsreaktionen

Die Erkenntnis aus den Untersuchungen erschwert zusätzlich das Verständnis des mechanistischen Ablaufs der ohnehin komplexen Synthese zu 10-Azacorrolen. Jedoch wird an dieser Stelle die Annahme getroffen, dass sowohl das pyrrolische Proton als auch die Bromatome durch die Lithiumkationen ausgetauscht werden.



Schema 11: Mögliche *in situ* generierte Bis-(dipyrin)-Kupferkomplexe **17-20** nach Umsatz der lithiierten Dipyrromethene **11-15** mit dem Kupfer(II)bromid.

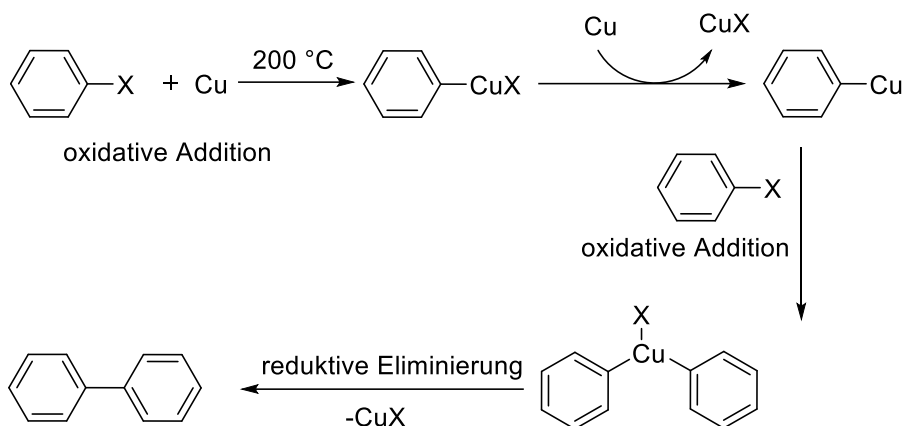
In einem Gedankenexperiment werden nach Zugabe von CuBr_2 für den nächsten Schritt mehrere mögliche Intermediate postuliert (Schema 11). Diese Art der Komplexe sind als Präkursor zum Erhalt von anderen Makrozyklen bereits literaturbekannt (vgl. Kap. 1 Einleitung). Die reaktiven Intermediate werden partiell durch eine C-C-Kupplung zu den offenen Bidipyrin-Kupferkomplexen **21** umgesetzt (Schema 12).



Schema 12: Postulierte C-C-Kupplungsprodukte **21-23** nach 12 h bei -90°C in THF und einige mögliche Folgereaktionen zu Makrozyklen **24-25**.

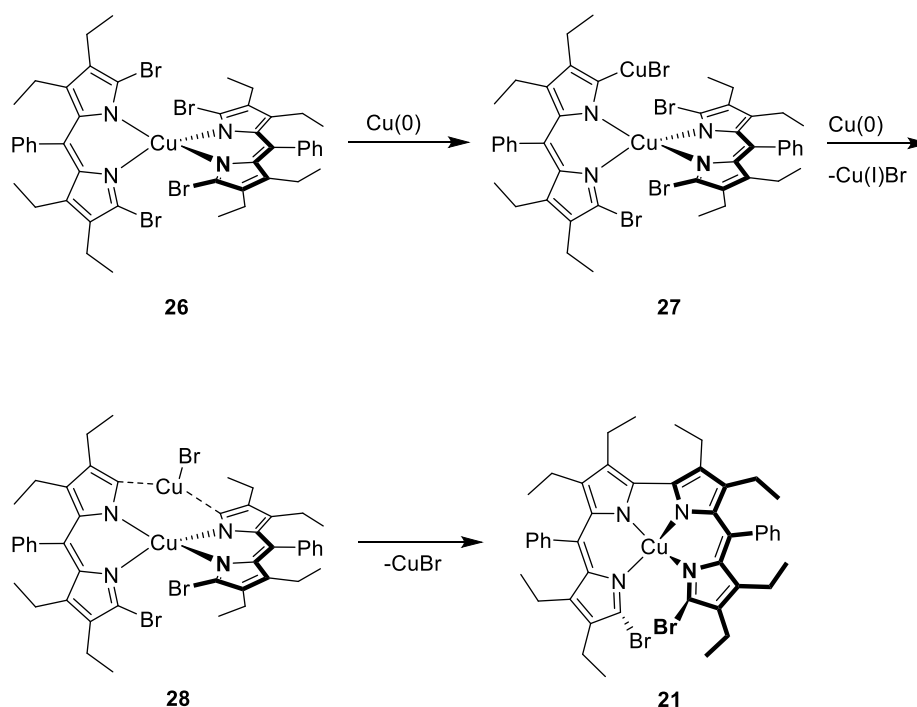
Die Versuche die Bidipyrinkomplexe **21-23** zu isolieren, scheitern an der hohen Reaktivität des offenen Kupferkomplexes. Ein Produkt der spontanen Oxidation, das 10-Oxacorrol **10**, welches aus den vorausgegangenen Arbeiten bereits bekannt ist, wird in signifikanten Mengen isoliert.^[4] Die offenen Bidipyrin-Kupfer-Komplexe **21-23** können anschließend zyklisieren. Dies geschieht entweder unter einem nukleophilen Angriff z. B. mit Hilfe eines aromatischen Amins oder unter Freisetzung des Lithiumbromids zum Norcorrol **25**.

Ein weiterer interessanter Ansatz die Bildung des Bidipyrin-Kupferkomplexes **21** zu beschreiben basiert auf der von *Ullmann* entwickelten Synthese zur Kupplung von aromatischen Halogeniden (Schema 13).



Schema 13: Mechanismus der Kupfer-katalysierten *Ullmann*-Kupplung zur Synthese von Biphenylen.^[55]

Bei der *Ullmann*-Kupplung werden zwei halogenierte Aryle in einer Kupfer-katalysierten Reaktion in Teilschritten über zwei oxidative Additionen, gefolgt von der reduktiven Eliminierung zu einem Biaryl verknüpft. Der Versuch die *Ullmann*-Variante zur C-C-Kupplung bei der Synthese des Bidipyrin **21** heranzuziehen ist nur bedingt plausibel. Das liegt vor allem an der Oxidationsstufe des Kupfers (für die *Ullmann*-Kupplung wird elementares Kupfer vorausgesetzt) sowie die benötigten hohen Reaktionstemperaturen (Schema. 14).^[55]

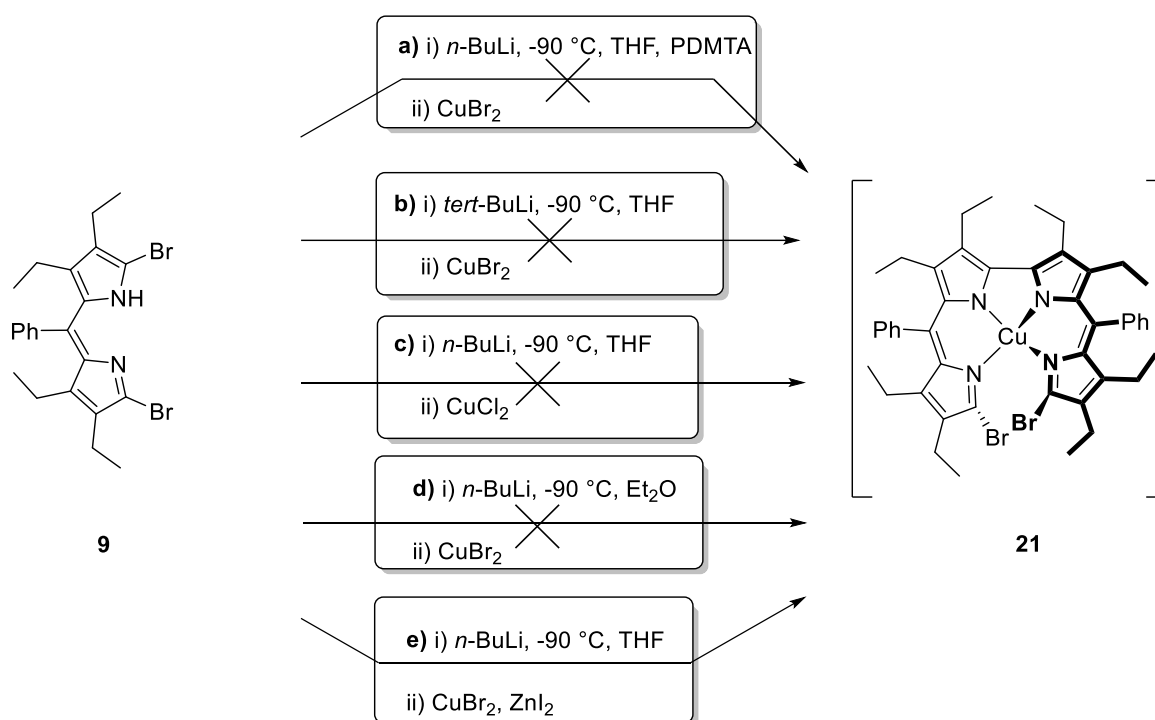


Schema 14: Ullmann-Variante zur selektiven C-C-Kupplung der zwei α -bromierten Dipyrromethenbausteine.

Der Versuch über zwei alternative, mechanistische Ansätze die Synthese zu den 10-Azacorrolen plausibel zu machen, verdeutlicht extreme Ausbeuteverluste, die durch geringe Selektivität bzw. eine Vielfalt an reaktiven Intermediaten **26-28** zustande kommen. Somit bedarf die von Sakow entwickelte Synthesevorschrift einer gründlichen Überarbeitung und Optimierung.

Die ersten Experimente zum Erhalt der bereits dargestellten 10-Azacorrole mit unterschiedlicher *N*-Substitution nach der Arbeitsvorschrift von Sakow zeigen, dass die größte Herausforderung bei der Synthese zunächst die C-C-Verknüpfung darstellt. Daraufhin ist eine Reihe an Testversuchen durchgeführt worden, die in Schema 15 zusammengefasst sind. Um die Konzentration an frei vorhandenen Lithiumkationen zu erhöhen wird das Deaggregierungsadditiv PMDTA verwendet. Nach dem Einsatz des Additivs wird allerdings kein Kupplungsprodukt beobachtet. In einer weiteren Untersuchung wird auf Grund höherer Basizität das deutlich reaktivere *tert*-BuLi verwendet. Analog zum Einsatz von PMDTA wird keine Bildung des Bidipyrinato-Kupferkomplexes **21** beobachtet. Die Verwendung von einem anderen Cu(II)-Salz sowie eines anderen Lösungsmittels Diethylether bringen keine positiven Impulse zur Optimierung der Reaktionsbedingungen. Lediglich der Einsatz von ZnI_2 , welches in einem 1:1 Verhältnis zum eingesetzten CuBr_2 steht, liefert auf den ersten Blick positive

Ergebnisse. Bei einer genaueren Betrachtung können allerdings keine höheren Ausbeuten festgestellt werden. Daraufhin wird auf den Einsatz des Zink(II)diodids verzichtet.



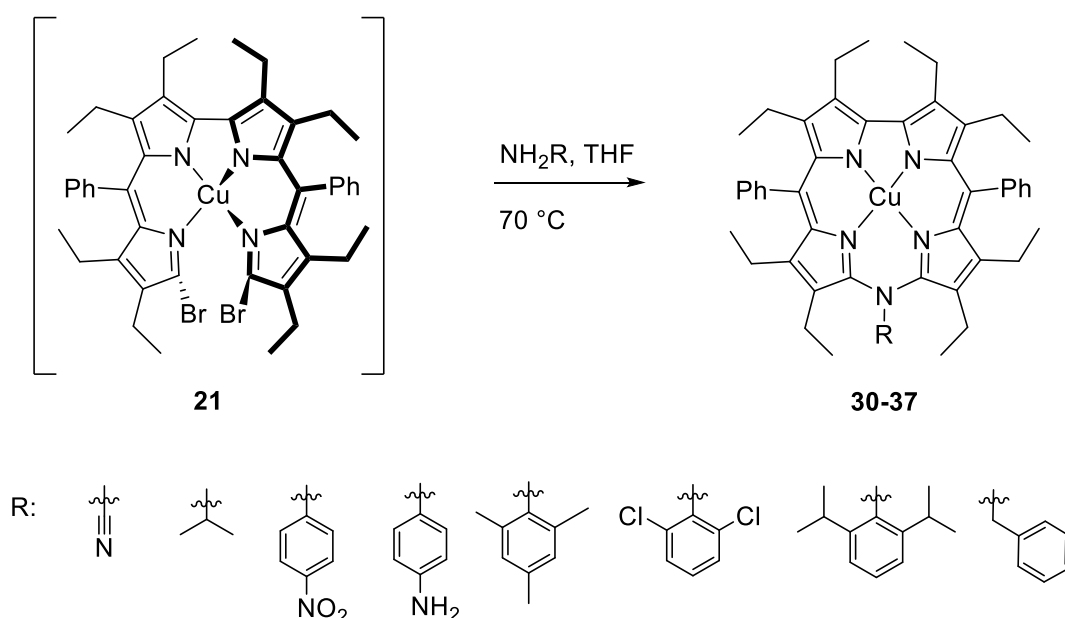
Schema 15: Optimierungsversuche zur Synthese des offenen Bidipyrinato-Kupferkomplexes **21**.

Nachdem die Reihe an Testversuchen keine positiven Impulse zur Synthese des C-C-Kupplungsproduktes **21** bringen, sorgen dagegen die längeren Reaktionszeiten sowie tiefere Temperaturen für einen Durchbruch bei der *Sakow*-Synthese. Die optimale Zugabe der *n*-BuLi-Lösung erfolgt innerhalb von 90 statt 30 Minuten und die optimale Temperatur beträgt etwa -110 °C, wobei darauf geachtet werden sollte, dass die Reaktionslösung auf Grund des Schmelzpunktes von THF (-108 °C) nicht einfriert.

Der Ringschluss

Für die Optimierung der Reaktionsbedingungen zu den 10-Azacorrolen mit unterschiedlichen *N*-Substitution wird stellvertretend die Synthese des Kupferkomplexes dpoeNphCu **29** herangezogen. Nach den Beobachtungen von *Sakow* benötigt generell der Ringschluss des Bidipyrinato-Kupferkomplexes **21** erhöhte Reaktionstemperaturen, daher setzt er als optimale Reaktionsmedien DMF bzw. 1,2-Dichlorethan ein.^[45] Die ersten Experimente und deren Auswertung zum Ringschluss in höher siedenden Lösungsmittel zeigen allerdings, dass die von *Sakow*

beschriebene Nebenreaktion zum Nebenprodukt 10-Oxacorrol **10** stark dominiert. In weiteren Synthesen wird daher auf einen Wechsel des Lösungsmittels verzichtet. Nach wenigen Minuten in siedendem THF unter Schlenkbedingungen kann durch Reaktionskontrolle mittels DC die Bildung einer neuen Spezies beobachtet werden. Nach der Isolierung und Charakterisierung mit Hilfe von einer Kombination an spektroskopischen Methoden (UV/Vis und ESI) wird die literaturbekannte Zielverbindung **29** eindeutig identifiziert. Die Synthesearbeit zu 10-Azacorrolen mit der aliphatischen bzw. aromatischen *N*-Substitution mit der leicht modifizierten Sakow-Synthese wird intensiviert. Schema 16 gibt eine Übersicht zur anvisierten Verbindungen nach Umsatz des Bidipyrinato-Kupferkomplexes **21** mit verschiedenen Aminoderivaten an.



Schema 16: Beabsichtigte Synthese zur aromatischen und aliphatischen 10-Azacorrol-Kupferkomplexen **30-37**.

Die Untersuchungen zum Ringschluss mit der Reihe an verschiedenen Aminoderivaten bringen ernüchternde Ergebnisse hervor, denn in den meisten Fällen können nur Mischungen aus unbekannten Produkten beobachtet werden. Auf deren Isolierung wird auf Grund ähnlicher Polaritäten sowie geringer Menge größtenteils verzichtet. Ähnliches Verhalten wird beim Versuch der aliphatischen *N*-Substitution beobachtet. Zum Einsatz von 2,6-Dichloranilin ist bereits bekannt, dass bei dem Ringschluss der Umsatz größtenteils zum 10-Oxacorrol-Kupferkomplex **10** erfolgt.^[4] Lediglich der Umsatz mit 4-Nitroanilin scheint zunächst vom Erfolg gekrönt zu sein, was die massenspektrometrische Untersuchungen auch belegen (Abb. 5).

Jedoch erweist sich die säulenchromatografische Aufreinigung als extrem schwierig, worauf schlussendlich verzichtet wird.

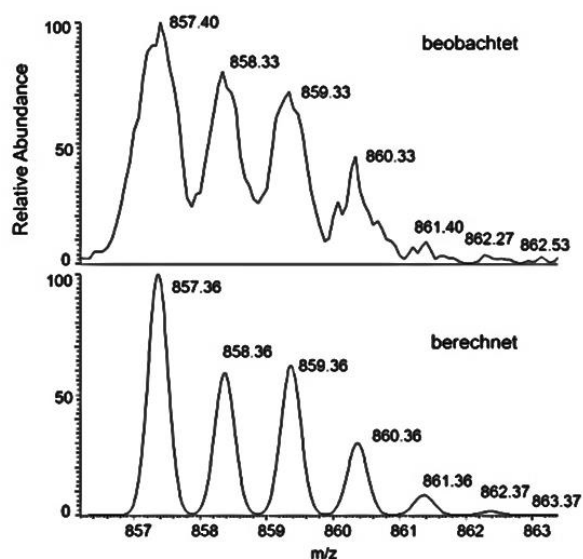
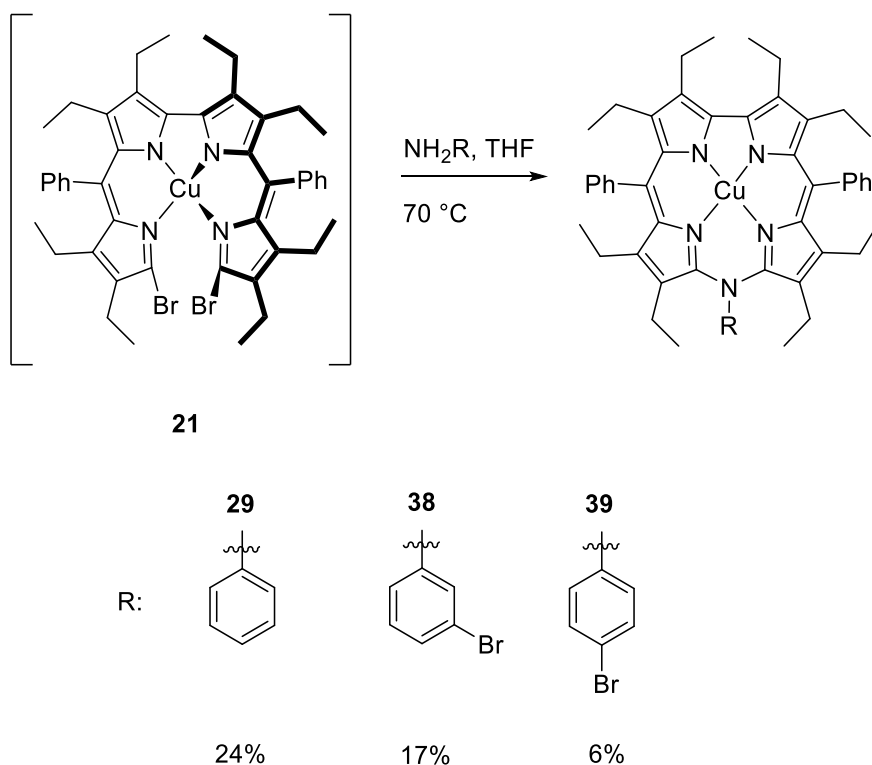


Abbildung 5: Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster ($C_{52}H_{54}CuN_6O_2^+$) von dpoeNNO₂phCu **32**.

Einen möglichen Erklärungsansatz für die fehlgeschlagenen Synthesen der gewünschten Kupferkomplexe liefert beispielsweise der sterische Anspruch des jeweiligen Anilinderivats, welches in direkt benachbarten Positionen zur Aminofunktion entweder zwei Chloratome, Isopropyl- oder Methylgruppen tragen. Neben dem sterischen Anspruch können die induktiven Effekte der Substituenten eine wichtige Rolle spielen, wodurch die Nukleophilie der Aminofunktion des jeweiligen Derivats stark herabgesetzt wird. Die Herabsetzung der Nukleophilie am aromatischen Amin begünstigt die Konkurrenzreaktion zum 10-Oxacorrol-Komplex **10**.

Erfolgversprechender ist dagegen der Einsatz einfach bromierter Anilinderivate. Die ersten Untersuchungen stammen aus der vorausgegangenen Masterarbeit, welche im Rahmen dieser Forschungsarbeit erweitert werden. Der Quelle ist zu entnehmen, dass Ausbeuten bis zu 24 % möglich sind.^[4] Allerdings bleiben diese eher eine Ausnahme. In der Regel liegen die Ausbeuten unter 10%, wie die späteren Experimente zu dpoeN4BrphCu **39** belegen (Schema 17).



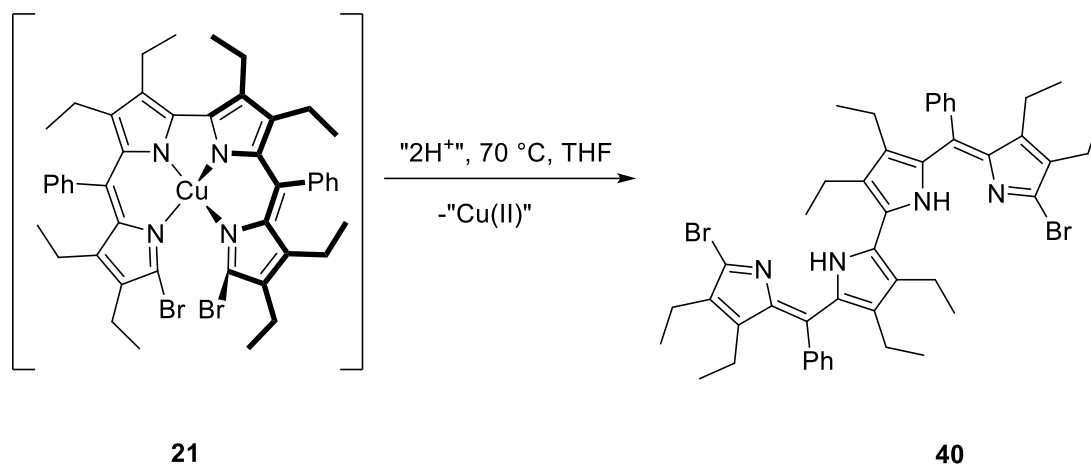
Schema 17: Leicht modifizierte Methode nach *Sakow* zur Synthese vollständig substituierter 10-Arylazacorrole **29**, **38**, **39**.

2.3 Nebenprodukte und deren Chemie

Es konnten einige Nebenprodukte bei der Synthese der 10-Azacorrole isoliert und charakterisiert werden, die im folgenden Teilkapitel diskutiert werden.

Der Bidipyrinato-Kupferkomplex

Das Kupplungsprodukt, der Bidipyrinato-Kupferkomplex **21**, ist bereit bekannt als eine relativ instabile Spezies. Beim Versuch den Ring zu schließen, können neben den anvisierten Produkten eine Vielzahl an Nebenprodukten massenspektrometrisch detektiert werden. Ein interessantes Nebenprodukt auf Grund signifikanter Mengen ist das 10,10'-Dibrom-2,2'-bidipyrin **40** (Schema 18).^[45]



Schema 18: Zersetzung des Bidipyrinato-Kupferkomplexes **21** zu 10,10'-Dibromo-2,2'-bidipyrin **40**.

Identisches Verhalten wird beobachtet nach dem Erwärmen von **21** in Toluol.^[45] Die Kupferionen werden entfernt ohne die C-Br-Bindung zu lösen. Das Bidipyrin **40** stellt möglicherweise einen sehr interessanten Präkursor für weitere Synthesen dar und wird daher eingehend untersucht.

Röntgenkristallographische Untersuchungen am Einkristall bestätigen die Ergebnisse aus [45] (Abb. 6). Das charakteristische Isotopenmuster zweier Bromatome im Massenspektrum von **40** lässt sich eindeutig zuordnen.

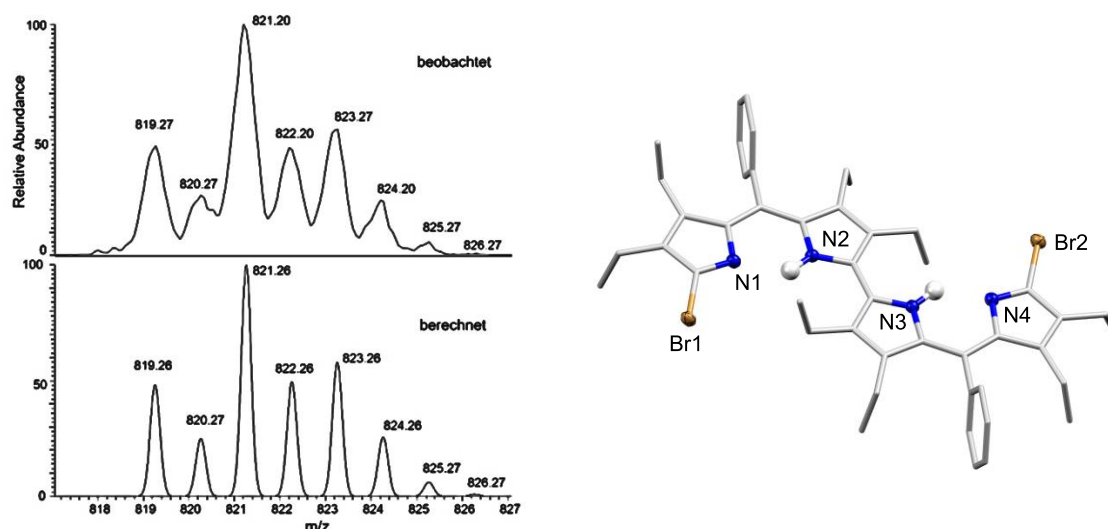


Abbildung 6: Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster ($C_{46}H_{53}N_4Br_2^+$) von dpoebdBr₂ **40** (links), sowie deren Molekülstruktur aus der eigenen Messung (rechts) (die teilweise dargestellten Ellipsoide beschreiben 50% der Elektronendichte, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem aufgenommenen 1H -NMR-Spektrum des Bidipyrrens **40**, welches die C_{2h} -symmetrische, s-förmige Verbindung widerspiegelt (Abb. 7). Aus Symmetriegründen werden vier Resonanzen für die Methylenprotonen beobachtet. Dagegen fallen zwei der vier zu erwartenden Signale der β -ständigen Ethylgruppen zusammen und zwei weitere weisen durch ihre Breite auf dynamische Prozesse hin. Die aromatischen Signale der Phenylprotonen finden sich im üblichen Bereich wieder. Die *N*-Protonensignale sind tieffeldverschoben (13.5 ppm). Bei dem Vergleich von Resonanzen der literaturbekannten Verbindungen für die pyrrolischen Protonen, können die Signale dem allgemeingültigen Bereich der Klasse der Bidipyrrene 11.60-13.70 ppm sehr gut zugeordnet werden.^[56]

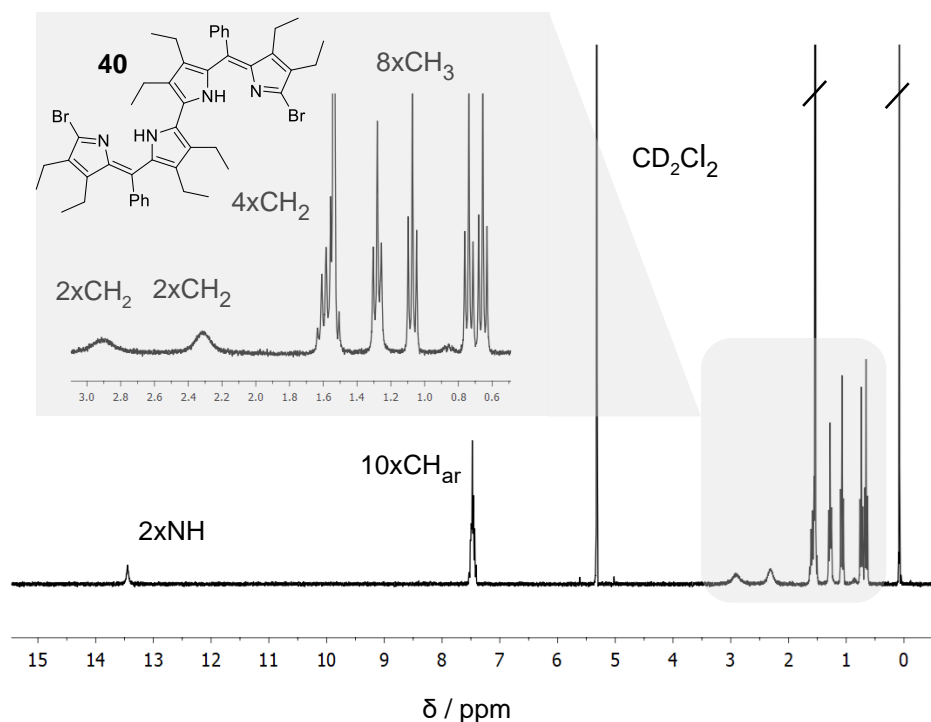


Abbildung 7: ^1H -NMR-Spektrum des Dibrombidipyrins dpoebdBr₂ **40** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, RT).

Ein optisches Spektrum wird von dem Bidipyrin **40** aufgenommen, welches sehr charakteristische Absorptionsbanden dieser Klasse der Verbindungen mit einer Hauptabsorptionsbande und einer sehr stark ausgeprägten Schulter im längerwelligen Bereich bei 500-730 nm, sowie zwei weiteren Banden im kurzwelligen Bereich bei 240-380 nm zeigt (Abb. 8).

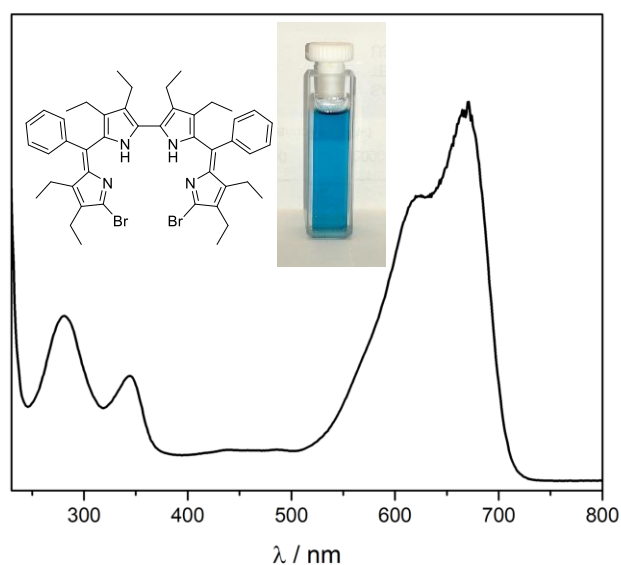
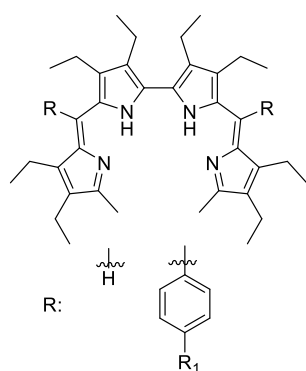


Abbildung 8: UV/Vis-Spektrum des Dibrombidipyrins dpoebdBr₂ **40** (CH_2Cl_2).

Hinsichtlich der Lagen von Absorptionsbanden von **40** es ist auffällig, dass im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen die Hauptabsorptionsbande bei 670 nm sowie die dazugehörige Schulter bei 622 stark bathochrom verschoben sind (Tab. 1). Die Rotverschiebung kann möglicherweise mit dem Einfluss der Bromatome in den α bzw. α' -Positionen auf die energetischen Lagen der Grenzorbitale im Chromophor erklärt werden.

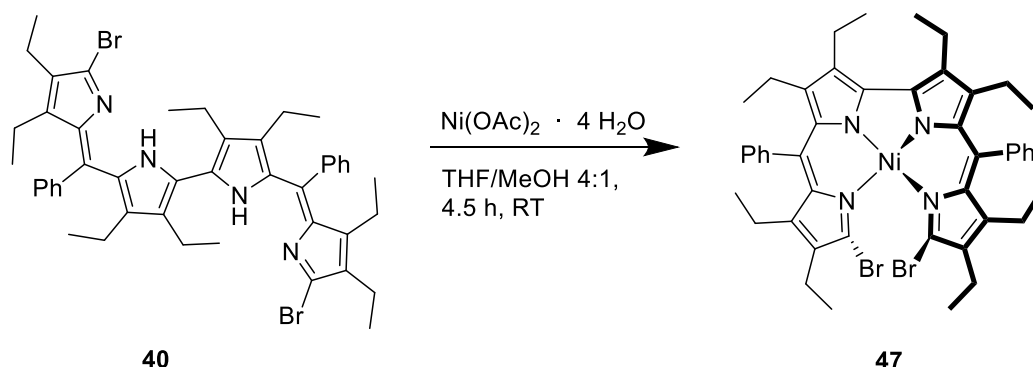


R₁: CH₃ (**43**), OCH₃ (**44**), Cl (**45**), NO₂ (**46**)

Verbindung	Absorptionsmaxima / nm
oebdme ₂ 41	262 334 420 (sh) 591
dpoebdme ₂ 42	269 338 450 (sh) 601
dp(me ₂)oebdme ₂ 43	269 338 452 (sh) 602
dp(ome ₂)oebdme ₂ 44	271 357 455 (sh) 600
dp(cl ₂)oebdme ₂ 45	272 338 449 (sh) 600
dp((no ₂) ₂)oebdme ₂ 46	277 337 451 (sh) 603
dpoebdBr ₂ 40	281 345 622 (sh) 668

Tabelle 1: Die UV/Vis-Absorptionsbanden des isolierten, dibromierten Bidipyrrens **40** und der ausgewählter literaturbekannter Bidipyrrensysteme.^[56]

Die 2,2'-Bidipyrrene stellen eine sehr interessante Ligandenklasse dar, die für die Koordinationschemie von wichtiger Bedeutung ist. Analog zu den bereits ausführlich beschriebenen Ni(II)-Komplexen in [59] wird die synthetische Vorschrift angepasst. Somit gelingt bereits nach wenigen Stunden der vollständige Umsatz durch den Zusatz einer gesättigten, methanolischen Nickel(II)-Acetatlösung zur Lösung des 2,2'-Dibromodipyrin **40** in THF (Schema 19).



Schema 19: Synthese des offenen Bidipyrinato-Nickelkomplexes **47** ausgehend vom dibromierten Bidipyrin **40**.

Der Versuch den Bidipyrinato-Ni(II)-Komplex **47** zu isolieren und vollständig zu charakterisieren ist auf Grund der hohen Reaktivität der Spezies nur teilweise möglich wie es bereits in dem Fall des analogen Kupferkomplexes **21** beobachtet wurde.

Mittels massenspektrometrischer Untersuchung der metallierten Verbindung **47** kann kein für die Bromatome charakteristisches Isotopenmuster erkannt werden.

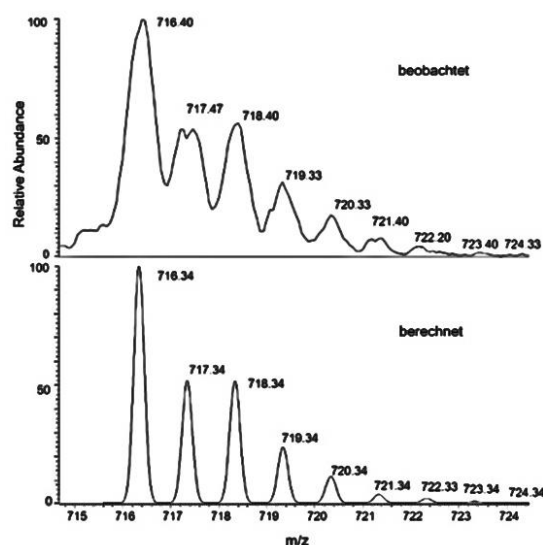
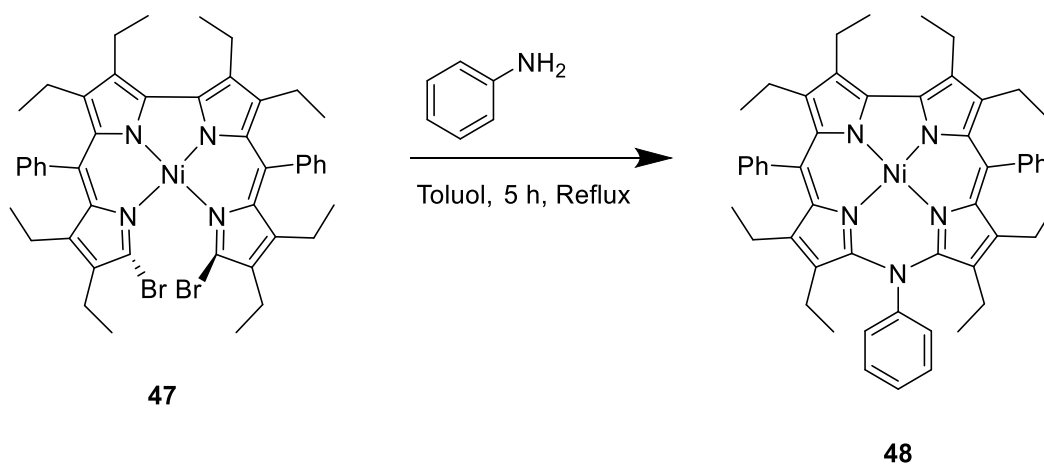


Abbildung 9: Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster ($C_{46}H_{52}N_4Ni-2Br^+$) von $dpoebdBr_2Ni$ **47**.

Mit dem 10,10'-Dibrom-bidipyrinato-nickel(II)-Komplex **47** in der Hand werden weitere synthetische Studien zur Synthese der 10-Azacorrole durchgeführt. Der Versuch im siedenden THF nach Zugabe von Anilin den Ring zu schließen, bleibt erfolglos. Der Wechsel des Reaktionsmediums zu Toluol, um die Reaktionstemperatur zu erhöhen, erweist sich zunächst als vielversprechend.



Schema 20: Syntheseversuche zur Darstellung von 10-Azacorrol-Nickelkomplex **48** ausgehend vom dibromierten Bidipyrinato-Nickelkomplex **47**.

Nach Zugabe von Anilin wird die Reaktionslösung für 5 Stunden unter Reflux gerührt (Schema 20). Jedoch zeigen die zahlreichen Reaktionskontrollen, dass kein vollständiger Umsatz unter diesen Bedingungen möglich ist. Zum Zweck der qualitativen Analysen wird die Reaktion abgebrochen. Der Vergleich der analytischen Ergebnisse mit denen der bereits bekannten Verbindung bestätigt die Bildung des Nickel(II)-10-Azacorrolkomplexes **48**.^[4]

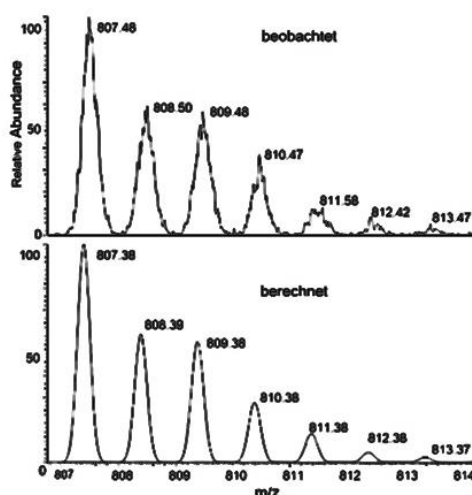


Abbildung 10: Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster ($C_{52}H_{55}N_5Ni^+$) des Produktes (s. Schema 20).

In Abbildung 11 sind die normierten UV/Vis-Spektren des 2,2'-Bisdipyrrins **40** und dessen korrespondierenden Ni(II)-Komplexe **47** und **48** gegenübergestellt. In dem für die Q-Banden prädestinierten Bereich für porphyrinoide Systeme findet sich für das Bidipyrrin **40** eine sehr breite Hauptabsorptionsbande bei 668 nm. Nach der Koordination des Nickelkations wird die Hauptabsorptionsbande deutlich schmaler und eine Blauverschiebung um 228 nm ist zu beobachten. Neben der Hauptabsorption im Spektrum der Verbindung **47** taucht eine weitere prägnante Bande um 521 nm auf. Bei der anschließenden Zyklisierung zum dpoeNphNi **48** wird das Hauptabsorptionsmaximum des Bidipyrrinaro-Ni(II)-Komplexes **47** bei 440 nm um weitere 36 nm blauverschoben. Die spektralen Eigenschaften der drei Verbindungen **40**, **47**, **48** ähneln stark den Spezies der kürzlich veröffentlichten Synthese zum Erhalt der Ni-Isocorrole.^[57]

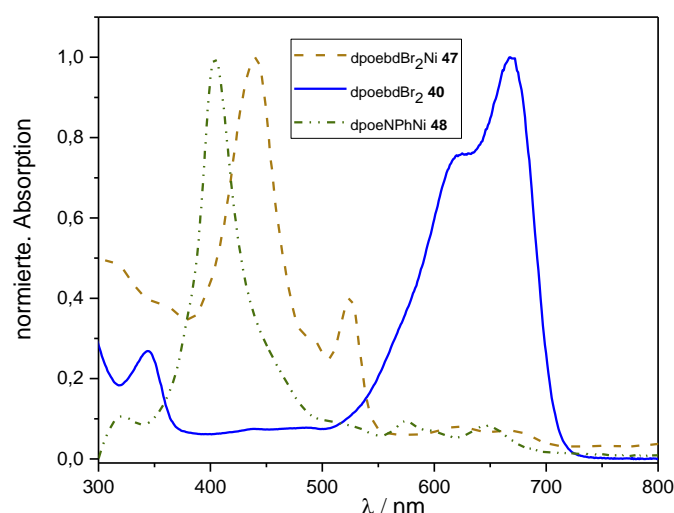
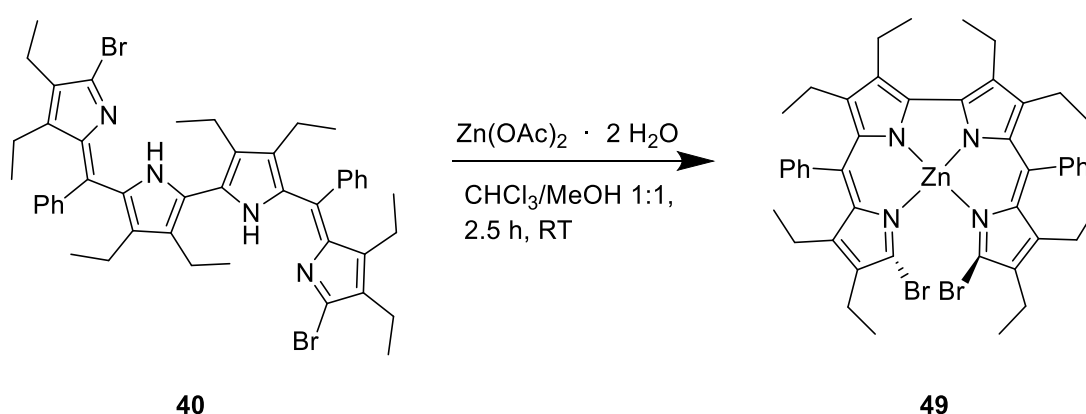


Abbildung 11: Normierte optischen Spektren des 10-Azacorrol-Nickelkomplexes **48**, des dibromierten Bidipyrrinato-Nickelkomplexes **47** sowie des Bidipyrrins **40** (CH_2Cl_2).

Die ersten Experimente zeigen einen positiven Trend zu einem alternativen Syntheseweg zum Erhalt von 10-Azacorrolen. Jedoch fehlt die Grundlage zur gezielten Synthese des 2,2'-Bidipyrrins **40** als Baustein. Nichtsdestotrotz wird als weiteres Übergangsmetall Zink verwendet, um den Corrolato-Zn(II)-Komplex **49** zu erhalten (Schema 21). Als Inspiration zur Synthese dient der erfolgreiche Zugang zu Zinkkomplexen ausgehend von stickstoffverbrückten Bisdipyrrin-Zn(II)-Spezies unter *Yamamoto* Bedingungen zur C-C-Kupplung.^[21]



Schema 21: Syntheseveruche zum offenen Bidipyrrinato-Zinkkomplex **49** ausgehend vom dibromierten Bidipyrrin **40**.

Nach dem Umsatz mit Zn(II)-Acetat wird ein Massenspektrum aufgenommen, welches die Präsenz des anvisierten offenen Komplexes **49** bestätigt. *In situ* ohne weitere Aufreinigung erfolgt die Zugabe des Anilins. Es wird keine Produktbildung beobachtet.

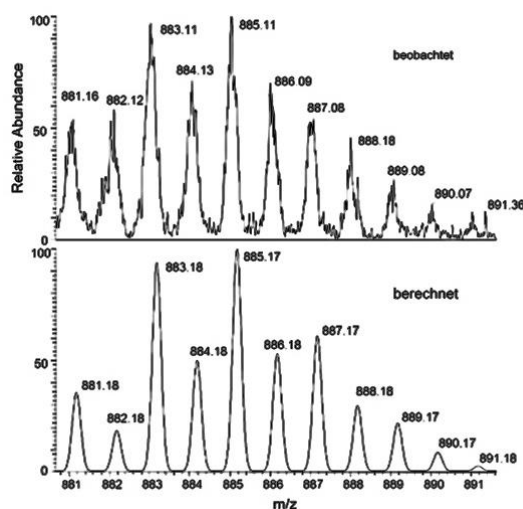


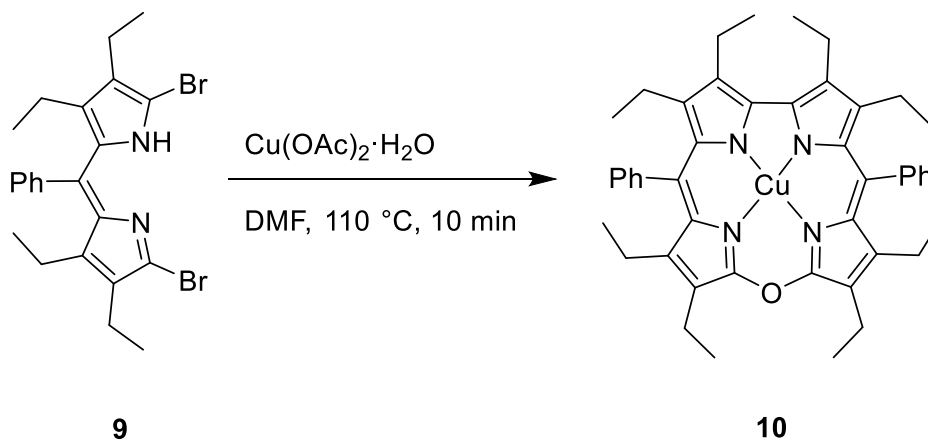
Abbildung 12: Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster ($C_{46}H_{52}N_4Br_2Zn^+$) des Bidipyrrinato-Zn(II)-Komplexes **49** (s. Schema 21).

Ein möglicher Grund für das Ausbleiben des Produkts wird in der Bildung des Bidipyrrinato-Zn(II)-Komplexes **49** selbst gesucht. Da die massenspektrometrische Untersuchung nur eine qualitative Analyse darstellt und sich die Isolierung als äußerst schwierig erweist, kann keine Aussage über die Menge des gebildeten Zink-Komplexes **49** getroffen werden. Auch ein Blick in die früheren Werke zur Synthese solcher Zn(II)-Systeme liefert einen entscheidenden Hinweis, wobei über eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von dinuklearen Zn(II)-Komplexen berichtet wird.^[58] Das Vorliegen eines solchen Systems würde den Ringschluss praktisch unmöglich machen.

Der 10-Oxacorrol-Kupferkomplex

Die Entstehung des 10-Oxacorrol-Kupferkomplexes **10** als häufiges Nebenprodukt findet nahezu bei jeder Zyklisierung ausgehend von dem 2,2'-Dibrombidipyrinato-Kupferkomplex **21** statt.^[4,45]

Dabei ist festzuhalten, dass bei den DC-Kontrollen zum Erhalt der 10-Azacorrole die beiden Makrozyklen identisches Laufverhalten besitzen. Auf Grund identischer Polarität im verwendeten Laufmittel lassen sich die 10-Azacorrolkomplexe von dem 10-Oxacorrol-Kupferkomplex **10** säulenchromatographisch nur schlecht trennen.^[45] Erst nachdem das Gemisch aus beiden Produkten unter reduktiven Bedingungen mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zum freien Corrolliganden **50** umgesetzt wird, ist eine erfolgreiche Trennung möglich. Dabei können teilweise bis zu 7% an 10-Oxacorrol-Cu(II)-Komplex **10** erhalten werden. Die 10-Oxacorrolkomplexe sind bereits bekannt und gründlich erforscht. Diese Ergebnisse eröffnen eine weitere Möglichkeit die 10-Oxacorrole als Modellmoleküle im Rahmen dieser Forschungsarbeit zu verwenden. Daher wird eine etablierte Synthese zum gezielten Erhalt der vollständig substituierten 10-Oxacorrole eingesetzt (Schema 22).^[59]



Schema 22: Synthese des 10-Oxacorrol-Kupferkomplexes **10**.^[59]

Das Nebenprodukt Norbilatriendion

Bei der Synthese der 10-Azacorrole wird ein weiteres interessantes Nebenprodukt isoliert. Die röntgenkristallografischen Untersuchungen an Einkristallen der isolierten Verbindung zeigen, dass es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um ein Norbilatriendion handelt (Abb. 13). Dieses bildet sich als Zersetzungsprodukt des 10,10'-Dibrom-2,2'-bidipyrin-Cu(II)-Komplexes **21**. Es ist davon auszugehen, dass die Entfernung des Kupferions oxidativ abläuft und die Bromatome gegen Sauerstoffatome ausgetauscht werden.^[45]

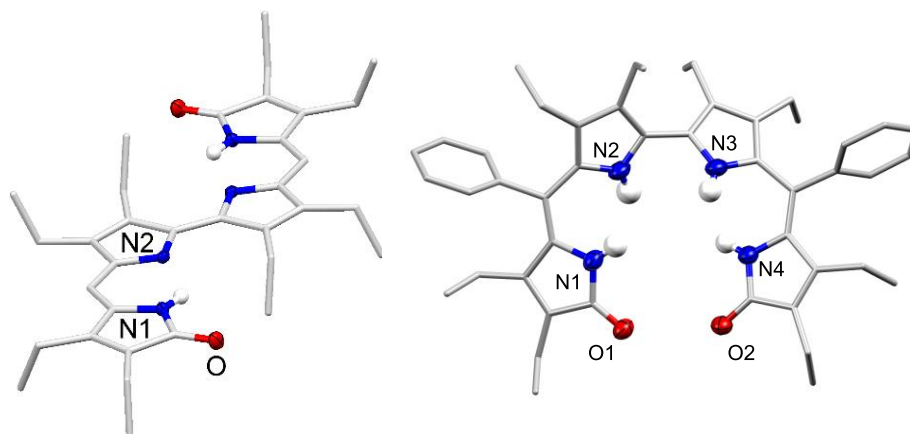


Abbildung 13: Molekülstrukturen von Norbilatrien **51** (links)^[45] und seiner oxidierten Form **52** (rechts)
(die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte.)

Es ist auffällig, dass die Moleküle des Norbilatriens **51** als planares s-förmiges Konformer kristallisieren, während bei dem Gerüstanalogen **52** eine u-förmige Konformation mit stark gegeneinander verdrehten pyrrolischen Einheiten in der Molekülstruktur vorgefunden wird. Die genaue Betrachtung der Kristallstruktur von **52** liefert den entscheidenden Hinweis. Die Moleküle bilden Dimere, welche über Wasserstoffbrückenbindungen zusammen gehalten werden (Abb. 14).

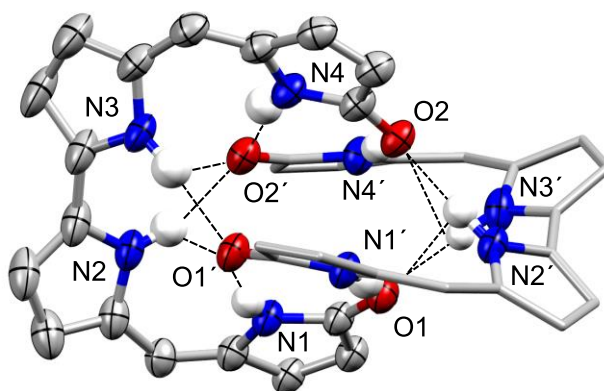


Abbildung 14: Reduzierte Darstellung des Dimers von oxidiertem Norbilatrien **52** (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und meso-Substituenten sind nicht gezeigt).

Das Masse-zu-Ladung-Verhältnis, sowie das Isotopenmuster des Massenspektrums von dem Gerüstanalogen **52** spiegeln die kristallografischen Untersuchungen wieder und bestätigen somit die Bildung des oxidierten Norbilatriens **52** (Abb. 15).

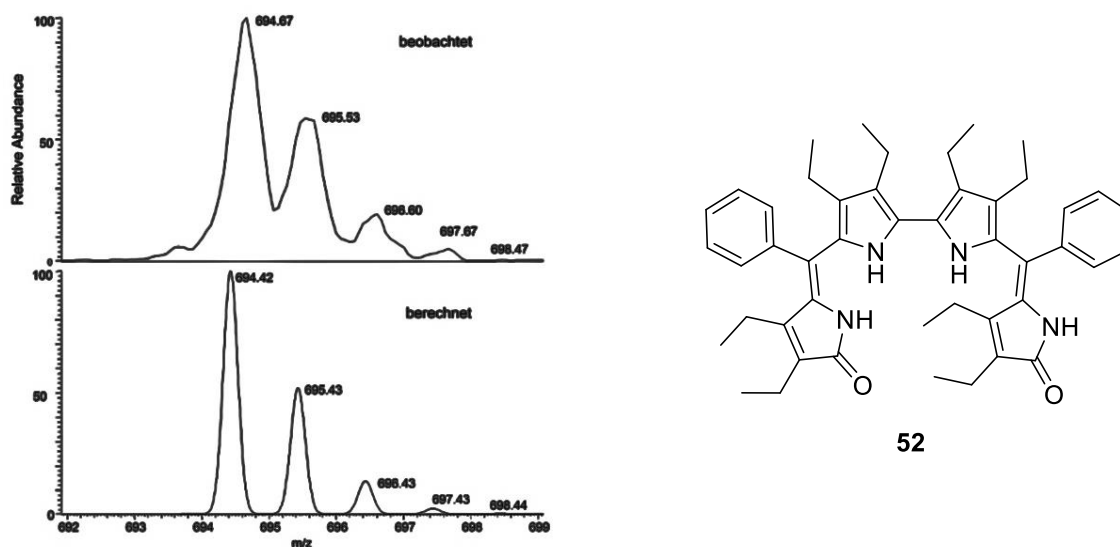


Abbildung 15: Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster ($C_{46}H_{54}N_4O_2^+$) des oxidierten Norbilatriens **52** (links) und seine Molekülstruktur (rechts).

Die Ergebnisse der Festkörperstruktur untermauern das von **52** aufgenommene 1H -NMR-Spektrum (Abb. 16). In der Lösung liegen mit einer sehr großen Wahrscheinlichkeit keine dimeren Einheiten vor, sodass sich die konformativen Eigenschaften von **52** im Protonenenspektrum nicht eindeutig klären lassen. Dem 1H -NMR-Spektrum ist jedoch eindeutig zu entnehmen, dass es sich um ein symmetrisches Molekül handelt.

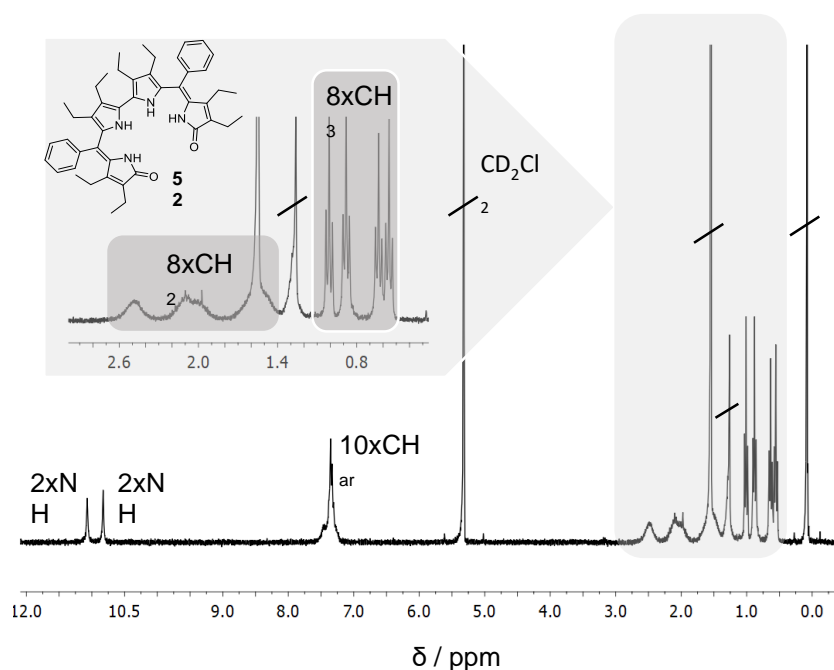


Abbildung 16: 1H -NMR-Spektrum des oxidierten Norbilatriens **52** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, RT).

Analog zu dem ^1H -NMR-Spektrum von **51** werden für das Norbilatrien **52** vier recht dicht beieinander liegende Resonanzen für die Methylprotonen in dem Bereich von 0.5 bis 1.1 ppm beobachtet. Die Signale für Methylengruppen (1.25 – 2.75 ppm) sind auf Grund der Dynamik sehr breit und unscharf. Zwei der vier Resonanzen für die β -ständigen Methylengruppen fallen sogar bei 2.1 ppm zusammen. Die aromatischen Signale der Phenylprotonen finden sich im üblichen Bereich wieder. Die *N*-Protonen sind breit und tieffeldverschoben (10.82 ppm bzw. 11.07 ppm).

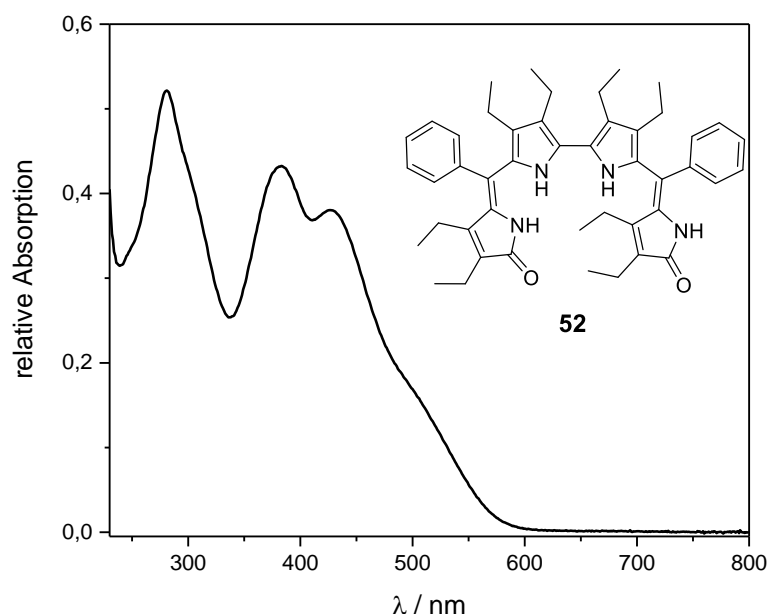


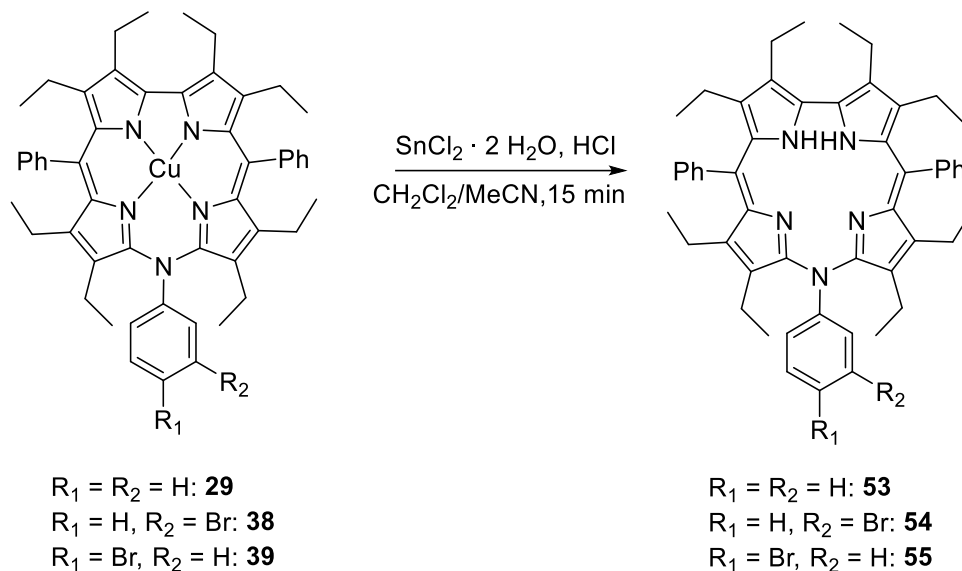
Abbildung 17: Optisches Spektrum von oxidiertem Norbilatrien **52** (CH_2Cl_2).

Um die Charakterisierung abzuschließen, wird von **52** ein UV/Vis-Spektrum in Dichlormethan aufgenommen. Das optische Spektrum von **52** zeichnet sich durch die drei breiten stark blauverschobenen Absorptionen aus. Dabei nimmt die Intensität der Banden zum längerwelligen Bereich kontinuierlich ab.

2.4 Metallierungsstudien zu 10-Heterocorrolen

Um die Koordination mit unterschiedlichen Metallen zu ermöglichen, werden zunächst die Kupferkomplexe **29**, **38** und **39** nach einer etablierten Demetallierungsmethode vom Zentralatom befreit (Schema 23).^[60] Nach der Behandlung des jeweiligen Kupferkomplexes in Dichlormethan mit einer gesättigten Lösung aus dem Sn(II) -Salz in Acetonitril unter Zusatz konzentrierter Salzsäure wird zunächst ein Gemisch aus dem erwünschten freien Liganden und dem Nebenprodukt 10-Oxacorrol **50** erhalten.

Diese können auf Grund unterschiedlicher Polaritäten problemlos voneinander säulenchromatografisch getrennt werden. Die üblichen Ausbeuten liegen für das anvisierte Molekül zwischen 65-73 %.



Schema 23: Demetallierung der Kupferkomplexe **29**, **38** und **39** gemäß [60].

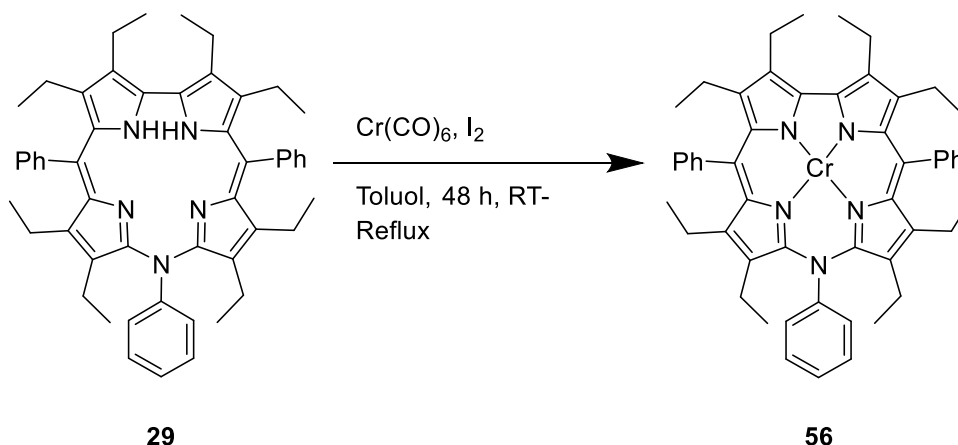
Im Wesentlichen wird für die Metallierung des jeweiligen Liganden eine modifizierte Acetat-Methode angewandt, bei der ein zweiwertiges Metallacetat-Salz eingesetzt wird.^[45,59] Dabei sind zwei Varianten möglich. Die erste Variante ermöglicht nach langer Reaktionszeit unter milden Bedingungen eine Metallierung ohne größere Ausbeuteverluste. Die andere dagegen verspricht kürzere Reaktionszeiten jedoch bei erhöhten Reaktionstemperaturen. Die ersten Untersuchungsstudien zeigen, dass die hohen Temperaturen wie beispielsweise bei der Verwendung von DMF (110 °C) bereits nach wenigen Minuten zur Zersetzung des Makrozyklus führen. Daher wird weitestgehend die erste Variante verwendet, bei der chlorierte Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , CHCl_3), THF oder recht unpolares Toluol bei Raumtemperatur zum Einsatz kommen. Die Acetatsalze liegen meist als gesättigte methanolische Lösungen vor. Der entscheidende Vorteil bei der Verwendung des Acetats liegt in der Basizität, die ausreichend ist um den Liganden zu deprotonieren.

In den Fokus der Metallierungsstudien rücken die Biometalle sowie einige andere ausgewählte Übergangsmetalle (Abb. 18).

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg

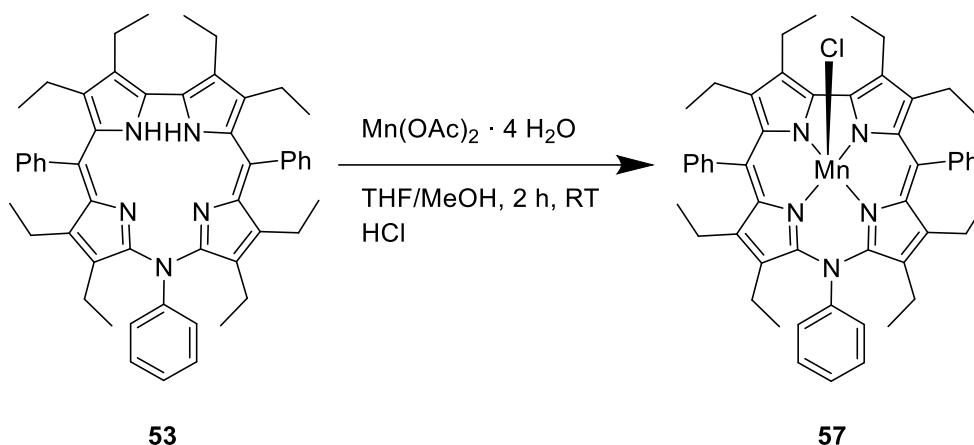
Abbildung 18: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente (in dunkelgrau gekennzeichnet sind die eingesetzten Metalle).

Üblicherweise erfolgt eine Metallierung mit Chrom im Gegensatz zur oben beschriebenen Acetat-Methode aus dessen Carbonylverbindungen (Schema 24).^{[61][62]} Einer literaturbekannten Chromylporphyrin-Synthese folgend werden die ersten Experimente zum Erhalt von Chrom-10-Azacorrolen durchgeführt. Wie bereits aus der Literatur bekannt ist stellt der selektive Einbau von Chrom in 10-Heterocorrole eine besondere Herausforderung dar.^[45] Unglücklicherweise wird im Rahmen dieser Forschungsarbeit kein akzeptabler Umsatz der anvisierten Verbindung erreicht. Eine massenspektrometrische Untersuchung der Rohprodukte ergibt lediglich ein Gemisch an nicht weiter charakterisierten Produkten.



Schema 24: Beabsichtigte Darstellung des vollständig substituierten Chrom-10-Azacorrols **56**.

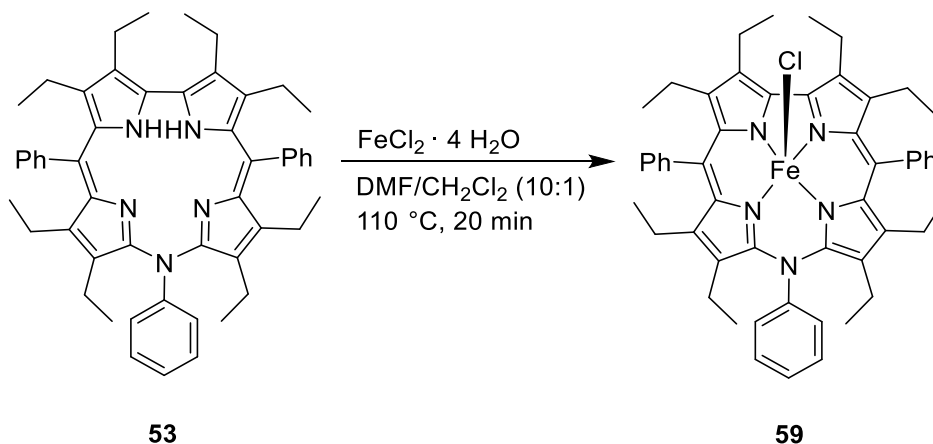
Mit Hilfe einer literaturbekannten Vorschrift gelingt die Synthese des fünffach koordinierten Mn(III)-Chloridokomplexes **57**. Dabei wird der freie Ligand **53** in THF mit einer gesättigten methanolischen Lösung von Manganacetat zu **57** umgesetzt. Der Zusatz der konzentrierten Salzsäure bewirkt als Spender des Chloridanions, dass die Koordination anderer Axialliganden unterbunden und eine selektive Koordination gewährleistet wird. Dabei sind Ausbeuten bis zu 80 % möglich (Schema 25).



Schema 25: Darstellung des vollständig substituierten Mangan(III)-10-azacorrols **57**.

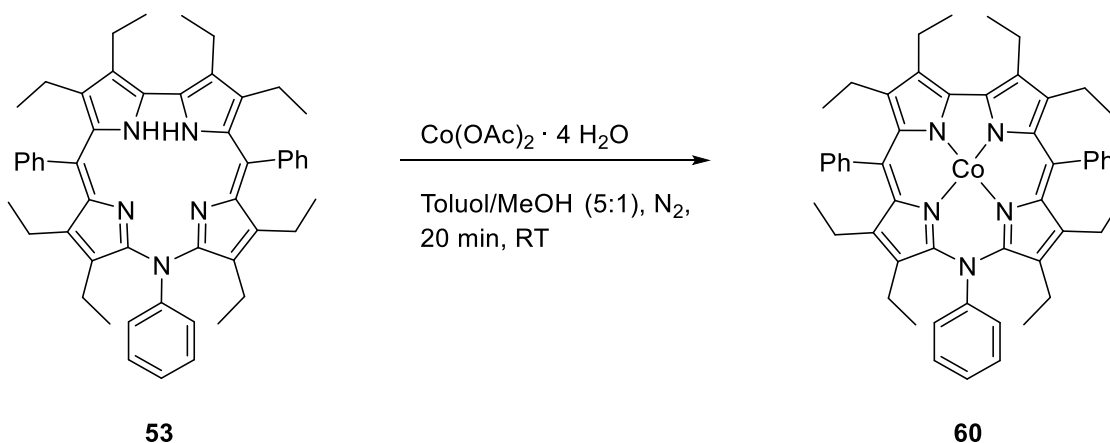
Das Modellmolekül Chlorido-Mn(III)-10-oxacorrol **58** wird mit Hilfe derselben Synthesevorschrift mit 75 % Ausbeute aus dem 10-Oxacorrol **50** erhalten.

Der synthetische Zugang zu Eisen(III)-10-Heterocorrolen erfolgt üblicherweise bei erhöhten Temperaturen.^[45] Bei Durchführung der Reaktion nach Zugabe von Eisendichlorid-Tetrahydrat bei Raumtemperatur erfolgt nur ein geringer Umsatz zum gewünschten Chloridokomplex **59**. Erst höhere Temperaturen bringen den erwünschten Erfolg mit Ausbeuten bis zu 80% (Schema 26).



Schema 26: Darstellung des vollständig substituierten Chlorido-Fe(III)-10-Azacorrols **59**.

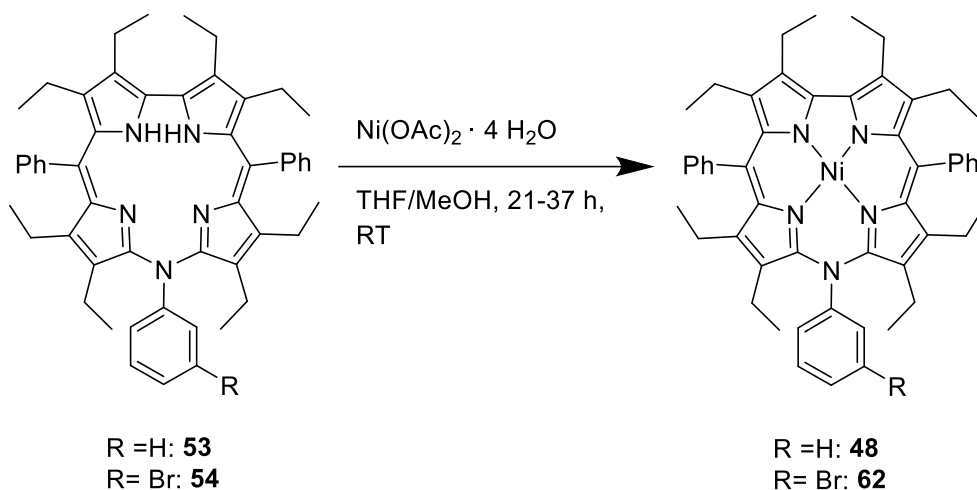
Eine der größten synthetischen Herausforderungen stellt die Herstellung sowie Isolierung der Cobaltkomplexe dar. Das liegt vor allem daran, dass die Co(II)-/s.-Komplexe in quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie sehr reaktiv sind.



Schema 27: Darstellung des vollständig substituierten Cobalt-10-Azacorrols **60**.

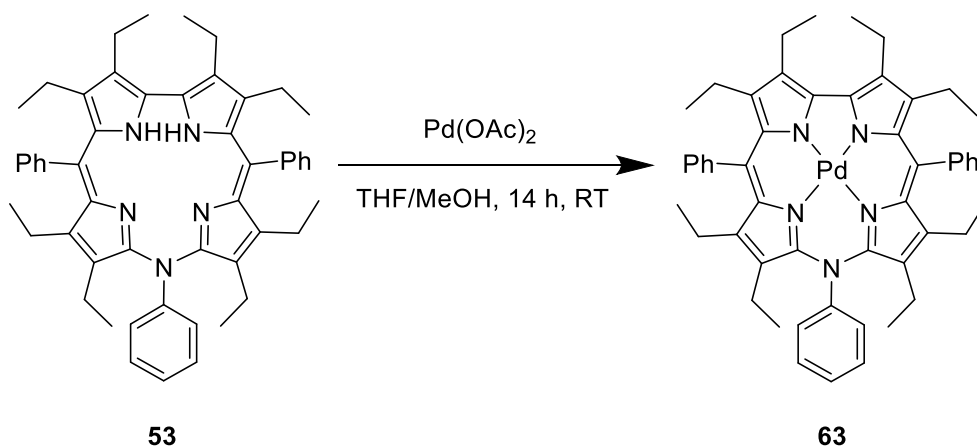
Bei den ersten Untersuchungen wird eine für die Corrole entwickelte Synthesevorschrift zu Co(III)-Komplexen verwendet.^[63] Dabei wird der freie Ligand **53** mit Cobaltacetat-Tetrahydrat in Ethanol unter Zusatz der Hilfsbase Natriumacetat und zur sterischen Absättigung mit Triphenylphosphan als Axialligand verwendet. Bereits nach einer Stunde verblasst die Lösung stark und eine anschließende Analyse deutet auf die Zersetzung des eingesetzten Liganden hin. Die Acetat-Methode mit dem Einsatz eines chlorierten Lösungsmittels (CH_2Cl_2 , CHCl_3) und einer gesättigten, methanolischen Lösung an Acetat-Salz erweist sich als mäßig erfolgreich, da neben dem unvollständigen Umsatz sich die gebildete Spezies schon nach wenigen Stunden zersetzt. Die Verwendung eines trockenen, unpolar aprotischen Lösungsmittels wie Toluol unter Sauerstoffausschluss, kann möglicherweise nach der Bildung des Produkts autokatalytische Prozesse entscheidend verlangsamen (Schema 27). Tatsächlich ist der Einsatz des Toluols von Erfolg gekrönt, denn neben nahezu quantitativem Umsatz bereits nach wenigen Minuten, wird der schnelle Abbau des anvisierten Produktes sichtlich unterbunden. Analoges Verhalten wird für Cobalt-10-Oxacorrol **61** beobachtet. Um jedoch vollständigen Umsatz zu erreichen, wird die Reaktionslösung für 20 Minuten auf 60°C erwärmt.

Die Metallierungsstudien werden auf die Metalle der Gruppe 10 ausgeweitet. Es existiert eine Palette an 10-Heterocorrolen die erfolgreich mit Ni(II)-Salzen nach der modifizierten Acetat-Methode synthetisiert wurden.^[59] Ähnlich ist der Zugang zu Nickel-10-Azacorrol-derivaten **48**, **62** (Schema 28). Der wesentliche Unterschied ist den deutlich längeren Reaktionszeiten zuzuschreiben, die statt vier Stunden mindestens 21 Stunden erfordern. Der Versuch durch erhöhte Temperatur die Reaktionszeit zu verkürzen führt zu drastischen Ausbeuteverlusten.



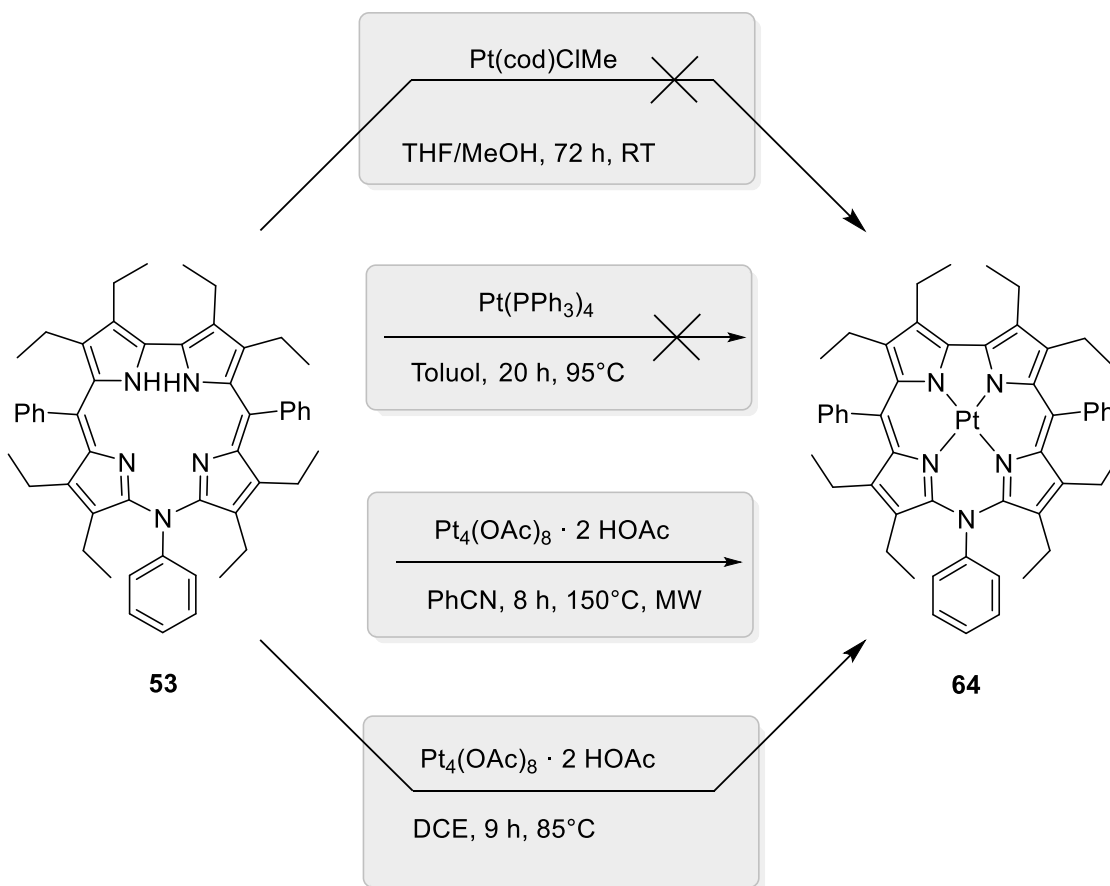
Schema 28: Darstellung der vollständig substituierten 10-Azacorrol-Nickel(II)-Komplexe **48**, **62**.

Diese Methode lässt sich ohne weitere Optimierung problemlos auf die Metallierung mit Palladiumacetat übertragen (Schema 29). Im Vergleich zum kleineren Nickel, mit dem Ausbeuten bis zu 90 % möglich sind, werden jedoch für das Palladium maximal 56 % erreicht.



Schema 29: Darstellung des vollständig substituierten 10-Azacorrol-Palladium(II)-Komplexes **63**.

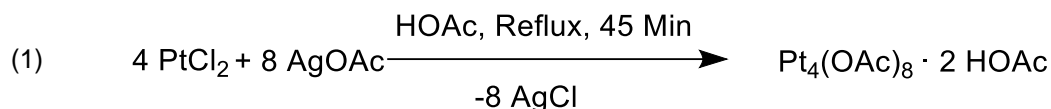
Es sind keine erfolgreichen Metallierungsversuche von 10-Heterocorrolen mit Platin(II)-Salzen bis heute bekannt. Daher wird diese Tatsache als Möglichkeit genutzt solche Komplexe zum ersten Mal mit den 10-Azacorrolen zu erhalten. Das anspruchsvolle an Platin ist, dass die Koordination in die N₄-Kavität üblicherweise unter drastischen Bedingungen abläuft.



Schema 30: Metallierungsversuche zur Synthese vom 10-Arylazacorrrol-Platin(II)-Komplex **64**.

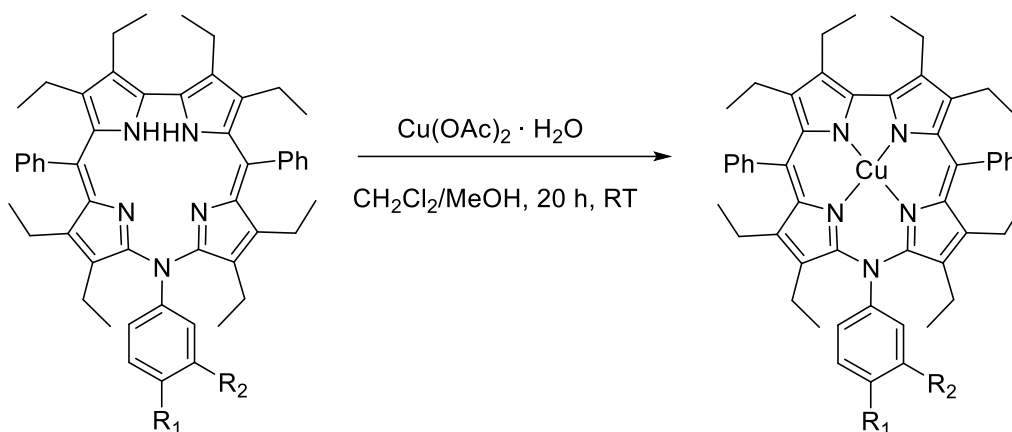
Außerdem stellt die Wahl eines passenden Metallierungsreagenzes eine größere Herausforderung dar. Der Einsatz eines Platincyclooctadienyl-Reagenzes bei sehr milden Reaktionsbedingungen liefert kein Produkt (Schema 30). Ein möglicher Erklärungsansatz für die fehlgeschlagene Synthese wird in der Löslichkeit des Pt(II)-Salzes gesucht, denn dieses scheint in diversen Lösungsmittelkombinationen nur sehr schwerlöslich zu sein. Die Verwendung von Tetrakis-(triphenylphosphin)-Pt(0) als Metallierungsreagenz bei 95 °C in Toluol für 20 Stunden bleibt ebenso erfolglos. Die Idee der klassischen Acetat-Methode wird auf Grund der beschriebenen drastischen Reaktionsbedingungen aus der Synthese der Pt(II)-Porphyrine verworfen.

Der Versuch die Synthesevorschrift aus der Porphyrinchemie zu übertragen,^[64] erfordert zunächst die Darstellung eines nicht kommerziell erhältlichen Pt(II)-Acetatsalzes. Das Pt(II)-Salz wird nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift in ausreichenden Mengen hergestellt (Reaktionsgleichung 1).^[65] Das Ergebnis dieser Reaktion ist eine vierkernige über Sauerstoffatome verbrückte Spezies.



Die Lösung aus dem freien Liganden **53** und dem Metallierungsreagenz in Benzonitril wird für 8 Stunden bei 150 °C in einer speziellen Mikrowelle gerührt. Die Kombination aus spektroskopischen Methoden (UV/Vis und ESI) zeigt die Bildung der erwünschten Pt(II)-Verbindung **64**. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung und Isolierung des Produktes ergibt lediglich 16 % Ausbeute. Auf Grund des vollständigen Umsatzes kann kein eingesetzter freier 10-Azacorroligand **53** zurück gewonnen werden. Diese Beobachtung bestätigt erneut, dass 10-Heterocorrole gegenüber solchen extremen Reaktionsbedingungen sehr anfällig sind. Das Ergebnis ist wenig zufriedenstellend, da zum einem sehr geringe Ausbeuten die weitere analytische Arbeit erschweren und zum anderen auf Grund der eingesetzten Äquivalente des schweren Pt(II)-Acetats die Metallierungsreaktion sehr kostspielig ist. Der Einsatz des 1,2-Dichlorethans bei niedrigeren Temperaturen liefert nach 9 Stunden Reaktionszeit unter Schlenkbedingungen eine deutlich bessere Ausbeute von 53 %.

Schließlich wird die Re-Metallierung der 10-Arylazacorrole mit Kupfer(II) untersucht. In früheren Abschnitten des Kapitels wurde die Problematik der nicht zu vernachlässigenden Konkurrenzreaktion zum 10-Oxacorrol-Kupferkomplex **10** sowie dessen schwierige Abtrennung von der Hauptkomponente **29** angesprochen. Erst als freier Ligand weist 10-Oxacorrol **50** ein deutlich anderes Verhalten auf der Säule auf. Nach der säulenchromatografischen Trennung beider Liganden, werden die 10-Azacorrole nach der Acetat-Methode mit Kupfer(II)-Salz remetalliert (Schema 31) um eine elementaranalysereine Verbindung zu erhalten.

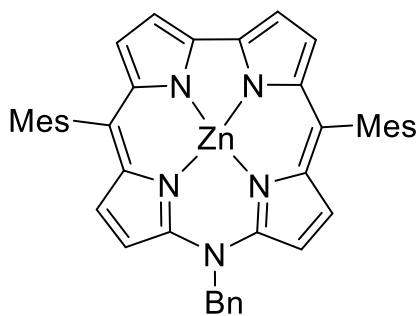


$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$: **53**
 $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Br}$: **54**
 $\text{R}_1 = \text{Br}, \text{R}_2 = \text{H}$: **55**

$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$: **29**
 $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Br}$: **38**
 $\text{R}_1 = \text{Br}, \text{R}_2 = \text{H}$: **39**

Schema 31: Remetallierung der freien 10-Azacorrolliganden mit Kupfer(II)-Acetat-Monohydrat.

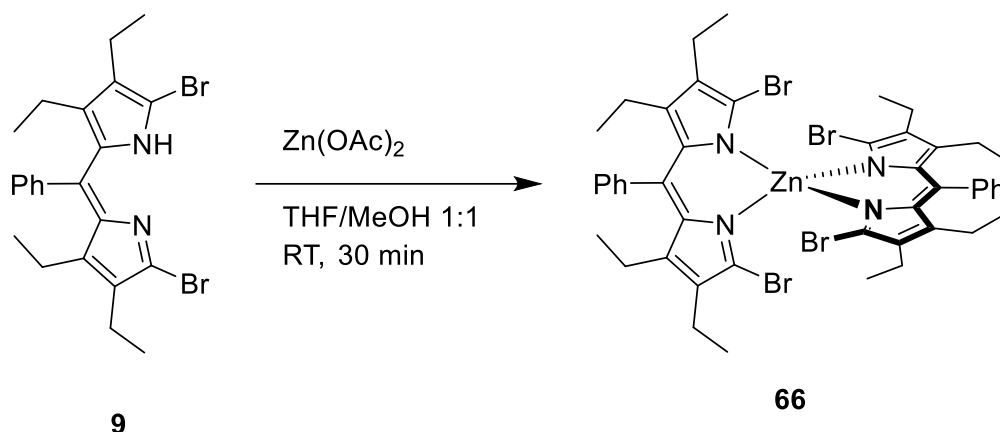
Die letzten Metallierungsstudien dienen dem Erhalt der bis dahin unbekannten vollständig substituierten Zn(II)-10-Azacorrolen. Bis heute ist nur eine einzige unter Standardbedingungen stabile Verbindung der Klasse der 10-Azacorrole bekannt (vgl. Kap. 1 Einleitung).^[21]



65

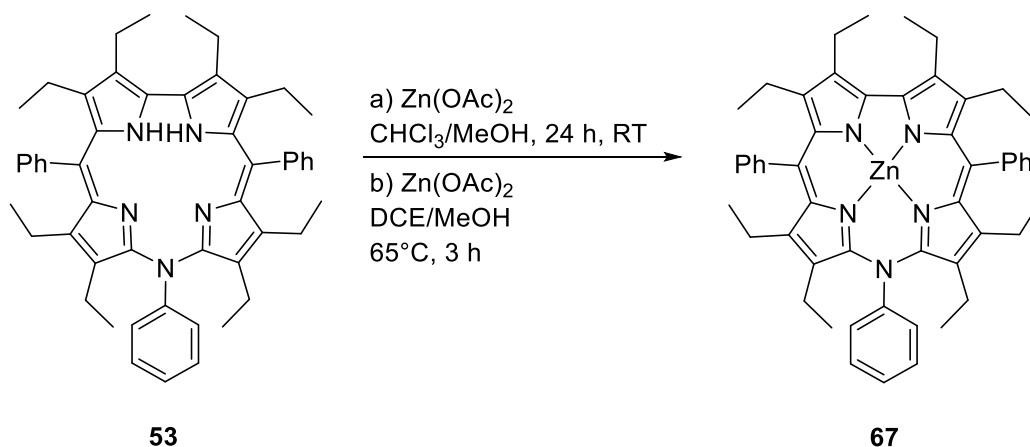
Abbildung 19: Molekülstruktur des β -freien Zn(II)-10-Benzylazacorrols **65**.^[21]

Die erfolgreiche Synthese einer zum Kupferkomplex isostrukturellen Zinkverbindung **66** als Präkursor auf dem Weg zu den 10-Heterocorrolen scheint aufgrund der hohen Stabilität gegenüber Wasser und Kieselgel zunächst eine gute Alternative zu sein (Schema 32). Jedoch zeigt der Umsatz in DMF unter Zugabe von Wasser bzw. Natriumsulfid keine Bildung eines Makrozyklus.^[59]



Schema 32: Synthese des Bis(dibromo-dipyrinyl)-Zink(II)-Komplexes **66**.^[59]

Im Gegensatz zur Synthese des β -freien 10-Azacorrols **65** bzw. dem misslungenen Zugang zu Zn(II)-10-Heterocorrolen ausgehend vom Bis(dibromo-dipyrinyl)-Zinkkomplex **66** wird der Ligand **53** nach der Acetat-Methode direkt metalliert (Schema 33). Zwei mögliche Varianten liefern laut kombinierten spektroskopischen Methoden (UV/Vis, ESI) den erwünschten Zn(II)-Komplex **67** (Abb. 20 und 21).



Schema 33: Zwei Varianten der Metallierung der freien 10-Azacorrolliganden mit Zink(II)-Acetat.

Die wässrige Aufarbeitung unter der Anleitung der literaturbekannten Synthese zu Zn(II)-Silacorrolen^[23] liefert überraschenderweise quantitativ nur den 10-Azacorrolliganden **53**. In einem anderen Experiment werden die Lösemittel am HV entfernt. Das erneute Aufnehmen in Toluol mit der anschließenden Filtration über

Celite ergibt den anvisierten Zn(II)-Komplex **67**. Unglücklicherweise werden beim Versuch der Umkristallisation aus unterschiedlichen Lösemittelkombinationen (CH_2Cl_2 / MeCN, Toluol / *n*-Heptan, CHCl_3 / *n*-Hexan) am Ende lediglich Gemische aus unbekannten Zersetzungsprodukten beobachtet, die nicht weiter aufgeklärt werden konnten.

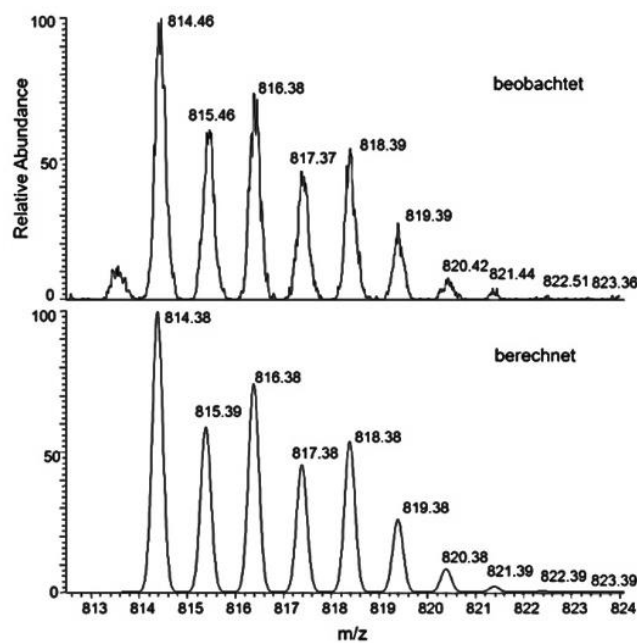


Abbildung 20: Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_5\text{Zn}^+$) von dpoeNphZn **67**. Bei der Gegenüberstellung der optischen Spektren von dem 10-Azacorrol **53** und dem Zn(II)-10-Azacorrol **67** wird eine Rotverschiebung (20 nm) beobachtet (Abb. 21). Ein ähnliches Verhalten ist bei dem β -freien Zn(II)-10-Benzylazacorrol **65** festgestellt worden.^[21] Das ist ein zusätzliches Indiz auf die Bildung von **67**. Allerdings sind weitere Experimente zur gezielten Synthese und Isolierung von dpoeNphZn **67** notwendig.

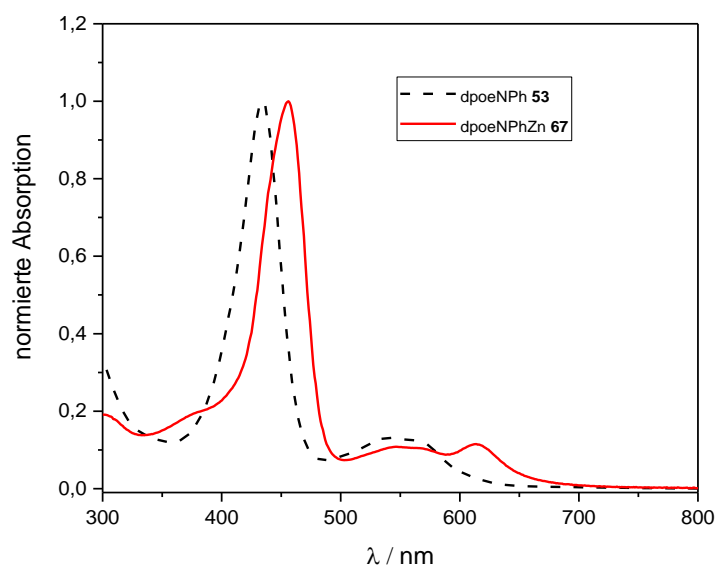


Abbildung 21: Optischen Spektren des freien Liganden **53** und dessen korrespondierendem Zn(II)-Komplexes **67**.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Charakterisierung der freien 10-Arylazacorrolliganden

dpoeNphH₂ **53**

Bei der Untersuchung des freien 10-Arylazacorrols **53** mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten zwei Einkristalle gemessen, gelöst und verfeinert werden. Die Auswertungen beider Messungen ergaben zwar auf dem ersten Blick den gleichen Zelltyp (*triklin*) sowie dieselbe Raumgruppe $P\bar{1}$, allerdings handelt es sich bei einer Kristallstruktur um den freien Liganden **53** und bei der anderen um das entsprechende Solvat mit einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 22). Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Packungseigenschaften sowie auf die Molekülstrukturen besser zu verstehen und zur Diskussion kristallographischer Daten werden die beiden Formen gesondert bezeichnet (römische Ziffern) und separat in die Diskussion integriert.

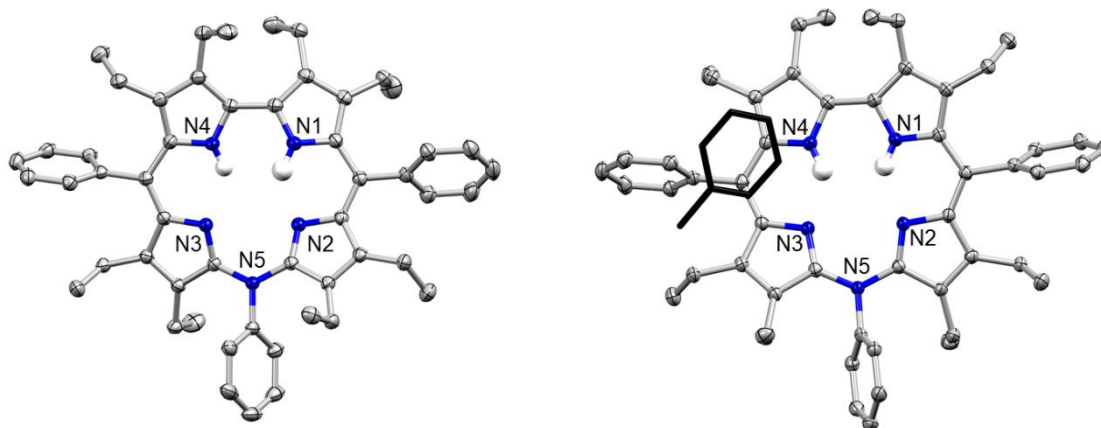


Abbildung 22: Aufsicht der Molekülstrukturen von dpoeNphH₂ **53** I (links) und des Solvats dpoeNphH₂ **53** II mit einem Äquivalent Toluol, dargestellt als *capped sticks* (rechts, die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte).

Der optische Vergleich der beiden Molekülstrukturen von dpoeNphH₂ **53** I und II (Abbildung 22) zeigt zwei ähnliche Strukturen, die repulsive Wechselwirkungen zwischen den Ethylgruppen der β -Positionen und den zum Grundgerüst orthogonal stehenden Phenylringe an den drei (C5, N5 und C15) *meso*-Positionen aufweisen. Bei Wechsel der Perspektive zur Seitenansicht (Abbildung 23, unten rechts) ergibt sich ein anderes Bild bezüglich der Planarität des Grundgerüsts in beiden

Verbindungen **53** I/II. Es ist bereits bekannt, dass in makrozyklischen Systemen wie Corrolen aufgrund der fehlenden Methylenbrücke in einer der *meso*-Positionen die Grundgerüstatome aus der mittleren Ebene auslenken.^{[66][67][68]}

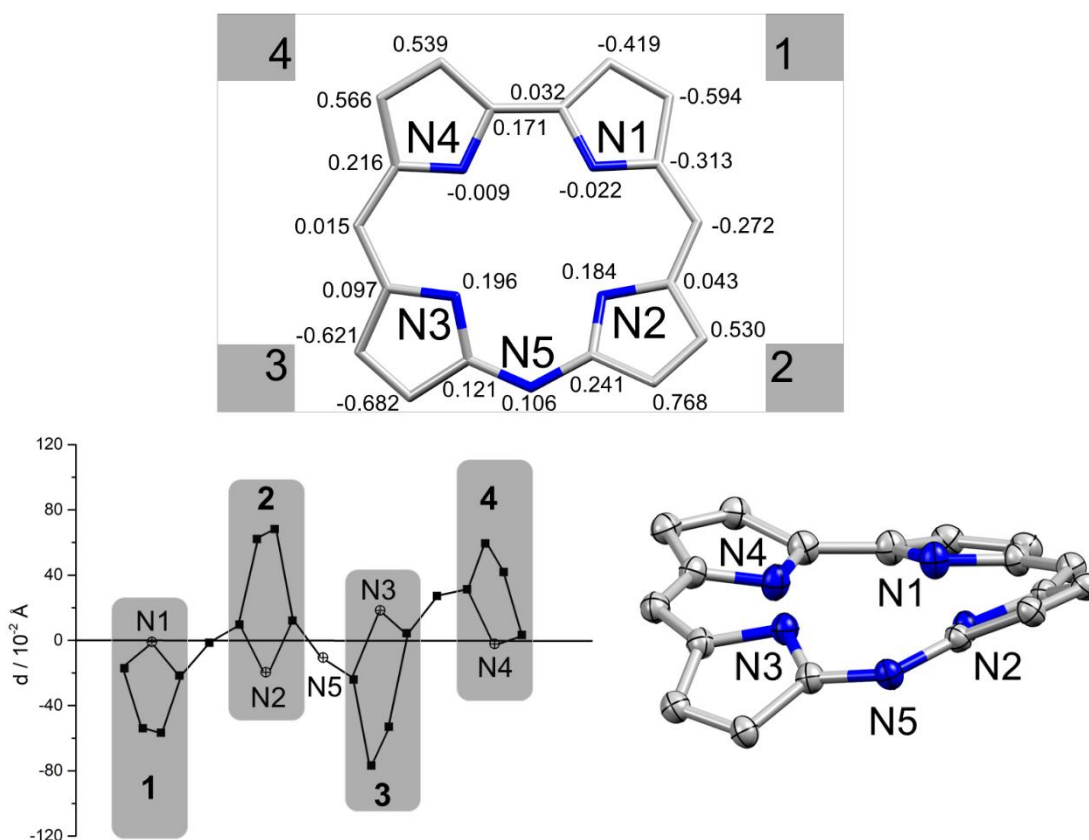


Abbildung 23: Abstand (in Å) der einzelnen Atome des Grundgerüsts von dpoeNphH₂ **53** I bezüglich der mittleren Ebene des Corrolrings (Aufsicht, oben); graphische Darstellung des Konturplots (links unten), sowie Seitenansicht der Molekülstruktur (rechts unten) (die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Solche Auslenkungen werden sehr detailliert durch den Konturplot von dpoeNphH₂ **53** I (Abbildung 23, links unten) und die dazugehörigen Atomkoordinaten in Relation zur mittleren C₁₈N₅-Ebene des Grundgerüsts (Abbildung 23, oben) illustriert. Insgesamt existieren vier mögliche Konformationsmodi (*ruffling*, *doming*, *waving* und *saddling*), um die Molekülstrukturen weitestgehend systematisch zu untersuchen.^[69,19] Diese vier symmetrischen, nicht planaren Auslenkungen waren ursprünglich für porphyrinoide Systeme abgeleitet worden. In Abbildung 25 ist die abgewandelte Beschreibung dieses Modells für die Corrolsysteme illustriert.

Aus Abbildung 24 ist ersichtlich, dass die Konformation der beiden Isomere des 10-Phenylzacorroles **53** eindeutig als *saddling* beschrieben werden kann. Allerdings ist den beiden übereinander gelegten Schnittbildern zu entnehmen, dass sich die Werte

für die maximalen Auslenkungen der Grundgerüstatome für die solvatreie Verbindung **53** zur mittleren Ebene beträchtlich von den Werten der Solvatverbindung **53** II unterscheiden. Für **53** I betragen die Auslenkungen -0.768 \AA und 0.682 \AA , für **53** II sind diese mit -0.507 \AA ($\Delta = 0.261 \text{ \AA}$) und 0.425 \AA ($\Delta = 0.257 \text{ \AA}$) deutlich geringer. Diese Diskrepanzen können möglicherweise mit Packungseffekten, einhergehend mit schwachen Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Toluols und den Atomen der beiden Phenylringe in den *meso*-Positionen (C5, C15), erklärt werden. Diese Wechselwirkungen sorgen dafür, dass die molekularen Spannungen aus der *non-planar distortion* zum Teil kompensiert werden können. Zusätzlich ist aus den Schnittbildern zu erkennen, dass die Auslenkungsunterschiede in den Konformationsisomeren **53** größtenteils den β -Positionen zuzuschreiben sind. Die α -Positionen bzw. die Stickstoffatome hingegen weisen, mit Ausnahme des Stickstoffatoms N2, recht ähnliche Auslenkungsparameter auf.

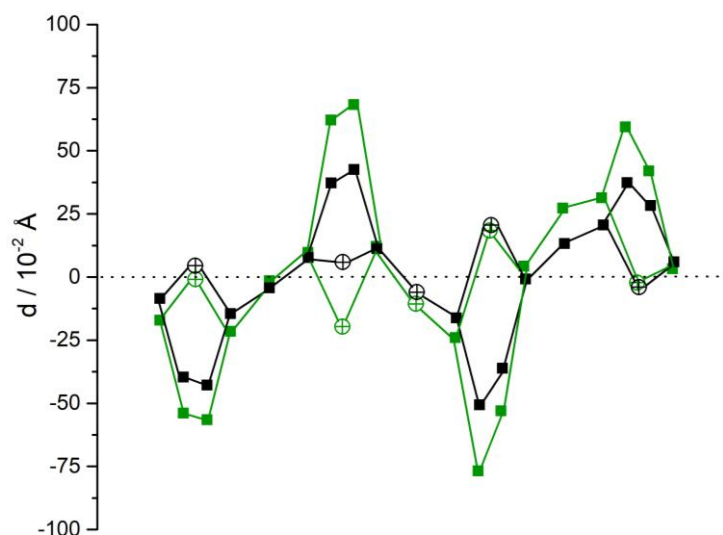


Abbildung 24: Vergleich der Konformationen anhand der graphischen Darstellung der Auslenkungsparameter d aus der mittleren Corrolebene der beiden Konformationsisomere **53** I (grün), II (schwarz) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

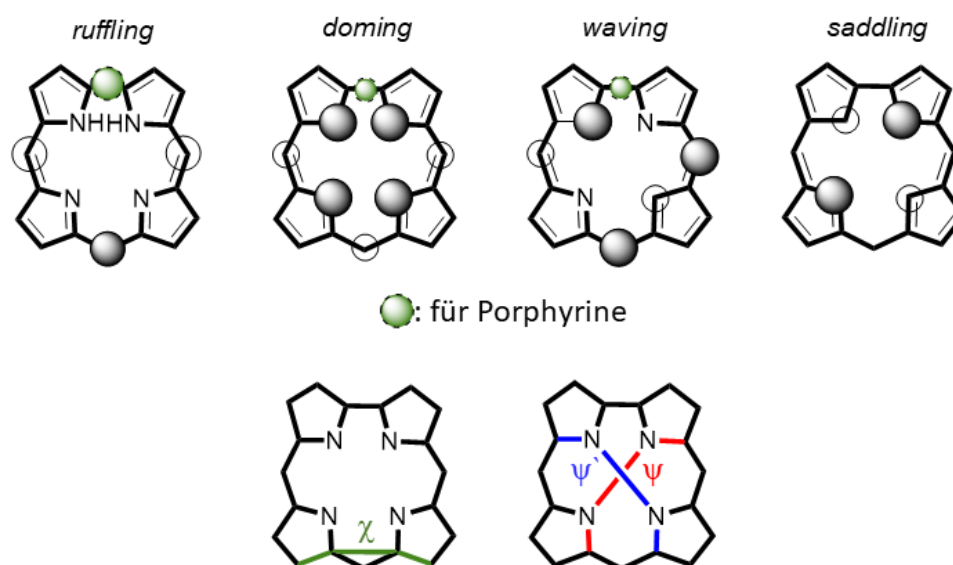


Abbildung 25: Modelle zur Beschreibung der nicht planaren Auslenkung (*non-planar distortion*) in tetrapyrrolichen Makrozyklen: (oben) adaptiertes Modell für die Konformationsanalyse in den porphyrinoiden Makrozyklen, die fehlende *meso*-Position ist farbig markiert, (unten) Definition der Torsionswinkel χ , ψ und ψ' für die Corrolsysteme.^{[69,19][70,71][72]}

Neben der Möglichkeit die Distorsionen mittels des Konformationsmodus, welcher alle Gerüst-atome umfasst, zu ermitteln, wird ein weiteres Modell definierter Torsionswinkel χ , ψ und ψ' verwendet. (Abb. 25).^[70,71]

Tabelle 2: Vergleich der Torsionswinkel (χ , ψ und ψ') der Konformationsisomere dpoeNphH₂ **53** I/II.

Verbindung	χ /°	ψ /°	ψ' /°
dpoeNphH ₂ I (53)	58.15	1.38	13.5
dpoeNphH ₂ II (53) ^a	30.61	4.03	0.63

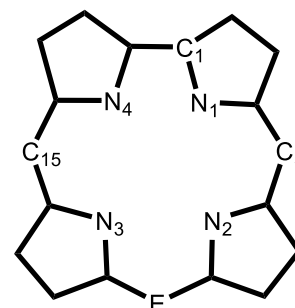
^a Solvatstruktur mit Toluol in der asymmetrischen Einheit.

Dieses recht einfache Modell kann unterstützend zu den Schnittbildern benutzt werden, um schon geringe Auslenkungen aus der mittleren Ebene der Gerüst-atome zu deuten. Für den Fall der beiden Konformationsisomere **53** korreliert die Beobachtung aus der Konformationsanalyse mit den ermittelten Werten für die Torsionswinkel (Tab. 2). Bei dem Vergleich der Torsionswinkel der beiden Konformationsisomere ist besonders auffällig, dass der Winkel ψ' sich um etwa einen

Faktor 20 unterscheidet, wohingegen die Unterschiede bei den beiden restlichen Winkeln deutlich geringer sind (Faktor 2 für (χ), 3 für (ψ)).

Tabelle 3: Vergleich einiger ausgewählter kristallografischer Daten der 10-Heterocorrole.^[21,45]

E = N,O,S	C5-C15/Å	C-E ^a /Å	$\angle\text{CEC}/^\circ$	N4-Kav./Å ²
dpoeNphH ₂ (53) I ^b	6.865(1)	1.402(7)	127.3(2)	7.33
dpoeNphH ₂ (53) II	6.865(8)	1.404(6)	129.2(3)	7.21
dmesNbnH ₂ (68) ^{[21] ^c}	6.760(7)	1.391(9)	125.7(6)	6.99
dpoeOH ₂ (50) ^[45]	6.848(2)	1.360(4)	125.0(1)	7.05
dpoeSH ₂ (69) ^[45]	7.008(4)	1.734(6)	112.8(1)	7.57



^a gemittelte Bindungslängen (E: N,O,S); ^b Solvatstruktur mit Toluol in asymmetrischen Einheit.

^c Abkürzung für Dimesityl-10-benzylazacorrol **68**.

Zum besseren Verständnis des Einflusses unterschiedlicher Heteroatome in 10-Position bzw. Heteroatome mit sterisch anspruchsvollen Substituenten auf die intramolekularen Größen werden die 10-Heterocorrole aus der homologen Reihe der Gruppe 16 herangezogen. Die 10-Selenacorrole werden zum Teil außen vor gelassen, da der Atomradius vom Selen (115 pm) sich deutlich von den restlichen Vertretern (O: 60 pm, S: 100 pm, N: 65 pm) unterscheidet. Äußerst interessant ist der Einfluss der Substituenten in den β -Positionen.

Die ausgewählten, intramolekularen Abstände, Winkel, sowie N₄-Kavitäten sind in der Tabelle 3 zusammengefasst. Zunächst ist beim Vergleich der Konformationsisomere **53** I/II auffällig, dass zwar die meisten Kenngrößen recht ähnliche Werte aufweisen, wie beispielsweise C5-C15-Abstände oder auch die gemittelten C9-N5-C11-Abstände, die Werte für die N₄-Kavitäten weichen jedoch um 1.2 % voneinander ab. Der Unterschied der C9-N5-C11-Winkel beträgt 1.5 %. Neben den Packungseffekten ist nicht auszuschließen, dass diese Abweichungen zusätzlich mit den schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen an den *meso*-Positionen C5 und C15 zu dem cokristallisierten Lösungsmittelmolekül zu erklären sind. Die Beobachtung korreliert sowohl mit der Konformationsanalyse als auch mit dem Vergleich der Torsionswinkel. Zum weiteren Vergleich wird nur eine der beiden isomeren Molekülstrukturen von dpoeNphH₂ **53** verwendet. Ein Vergleich der

N₄-Kavitäten der Verbindung **53** I mit den analogen Verbindungen dpoeOH₂ **50** und dpoeSH₂ **69** zeigt, dass diese mit den unterschiedlichen Atomgrößen korreliert. Mit steigender Atomgröße (Sauerstoff, 7.05 Å² über Stickstoff, 7.33 Å² zu Schwefel, 7.57 Å²) steigt analog auch der N₄-Flächeninhalt. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass neben den 10-Heterocorrolen die klassischen Corrol- bzw. Porphyrinsysteme als Referenzsysteme in die Diskussion eingebunden werden. In Abbildung 26 sind einige Flächeninhalte der N₄-Kavitäten von den, für diese Forschungsarbeit relevanten makrozyklischen Grundkörpern, illustriert.

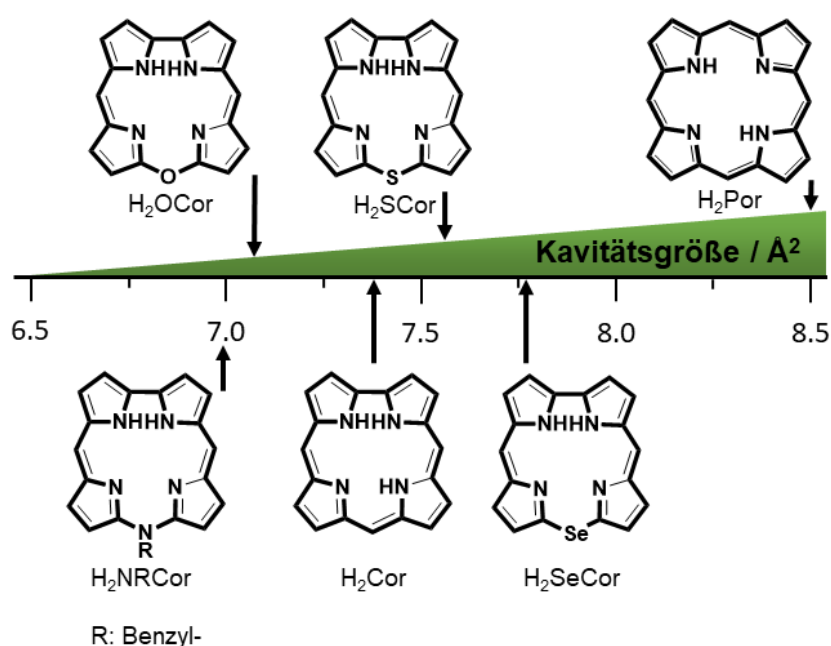


Abbildung 26: Veranschaulichung der N₄-Kavitätsgröße anhand einiger ausgewählter

10-Heterocorrolliganden (NR, O, S und Se), sowie Corrol und Porphyrin.^[21,18,73]

Ein ähnliches Verhalten wie in dem Fall der N₄-Kavitäten beobachtet man in den gemittelten C9-E-C11-Bindungslängen (E = O, N, S, **50**: 1.360(4) Å, **53**: 1.402(7) Å, **69**: 1.734(6) Å). Der Vergleich der C9-E-C11-Winkel (E = O, N, S) ergibt dagegen kein eindeutiges Ergebnis, weil der Winkel für dpoeNph **53** II um 1.9 % größer ist als für dpoeOH₂ **50**. Diese Beobachtung widerspricht dem Trend und kann damit zusammenhängen, dass der vorhandene Phenylring in 10-Position repulsive Wechselwirkungen mit den benachbarten Ethylgruppen eingeht und somit den Winkel aufweitet.

Bei der genaueren Betrachtung des Dimesityl-10-benzylazacorrols **68** wird das Ausmaß der fehlenden β -Substitution mit Hilfe von ausgewählten intramolekularen Kenngrößen deutlich sichtbar. Die fehlenden Substituenten in der Peripherie in **68** sorgen dafür, dass im Vergleich zu **53** die Gerüstatome ungehindert eine planare Konformation annehmen können. Als Resultat ergibt sich ein kürzerer C5-C15-Abstand (**53**: 6.865(1) Å, **68**: 6.760(7) Å), sowie um 1 % kürzere C9-N5-C11-Bindungslängen in **68**. Dieser Makrozyklus zeigt somit größere Übereinstimmung mit dem vollständig substituierten 10-Oxacorrol **50** (**68**: 125.7(6)°, **50**: 125.0(1)°). Werden die drei 10-Azacorrole **53** I/II, **68** unter dem Gesichtspunkt der Größe der Fläche zwischen den vier pyrrolischen Stickstoffatomen verglichen, so lässt sich zumindest für diese Reihe ein kausaler Zusammenhang erstellen. Je geringer die flankierende sterische Hinderung ist, und je stärker die Wechselwirkungen zwischen dem makrozyklischen System und den cokristallisierten Komponenten ist, desto planarer ist das Corrolgerüst. Als Konsequenz aus dieser Planarität werden bei den drei Verbindungen **53** I, **53** II, **68** unterschiedliche N₄-Kavitäten ermittelt (**53** I: 7.33 Å², **53** II: 7.21 Å², **68**: 6.99 Å²).

Nach diesem sehr detaillierten Einblick in die konformativen Eigenschaften im Molekül bietet sich die Möglichkeit an zu verstehen, wie stark sich der Grad an Gerüstdeformation (beide *saddling*) sowie die Interaktion der Solvatmoleküle, aber auch die β -Substitution auf die intermolekularen Abstände im jeweiligen Kristall des freien Liganden dpoeNphH₂ **53** auswirken.

Die Moleküle in beiden Kristallstrukturen packen in Schichten und sind innerhalb einer Schicht um 180 ° zueinander verdreht (Abb. 27). Die Abstände zwischen den benachbarten Molekülen einer Schicht sind nicht äquidistant und betragen 4.032 Å und 5.638 Å für dpoeNphH₂ **53** I, sowie 4.479 Å und 4.538 Å für die Solvatstruktur **53** II. Die ermittelten Abstände liefern kein eindeutiges Bild. Das liegt vor allem daran, dass zunächst intuitiv aufgrund räumlicher Gegebenheit für die Kristallstruktur mit cokristallisiertem Toluol größere Abstände erwartet wurden. Dies ist jedoch nur zum Teil zutreffend und unterstreicht die komplexe Natur der möglichen Einflüsse der Packungseffekte.

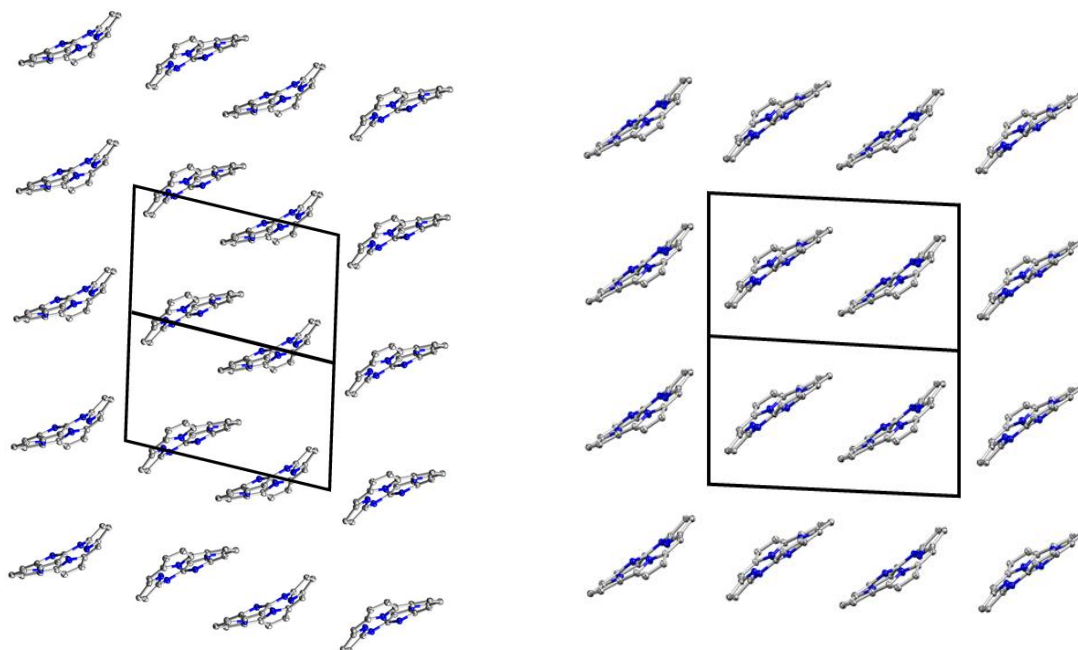


Abbildung 27: Blick parallel zu den Schichten der Kristallstrukturen von dpoeNphH₂ **53** I (links) und vom Solvat **53** II (rechts) (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sowie Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt).

Eine Möglichkeit den Einfluss der flankierenden Substitution in *meso*- bzw. β -Positionen zu untersuchen ist der Vergleich der optischen Spektren der 10-Arylazacorrole. Die β -freien 10-Benzylazacorrole (Tab. 4) mit unterschiedlicher *meso*-Arylsubstitution weisen untereinander eine leichte Rotverschiebung der Soret- und Q-Banden um wenige nm auf. Dieses Verhalten wird mit den elektronischen Interaktionen (kleine HOMO-LUMO-Lücke) zwischen dem 10-Azacorrolkern und den *meso*-Arylsubstituenten begründet.^[21]

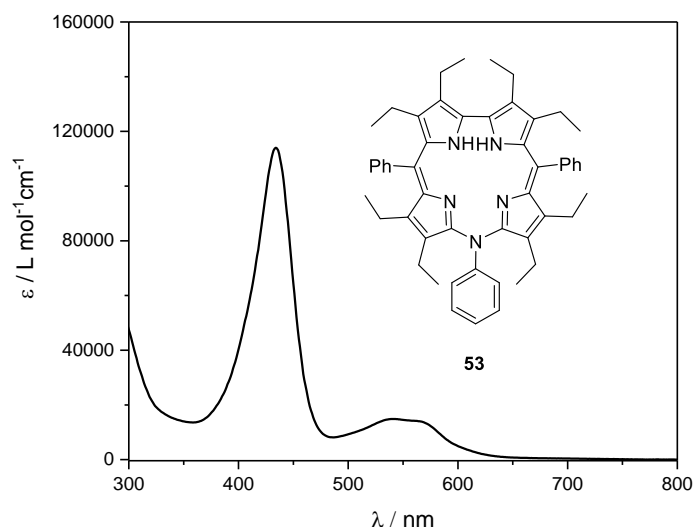


Abbildung 28: UV/Vis-Spektren (THF) des 10-Phenylazacorrolliganden dpoeNphH₂ **53**.

Die Einführung der Ethylgruppen in dpoeNphH₂ **53** bewirkt eine bathochrome Verschiebung für die Hauptabsorptionsbande sowie für die ausgewählte Q-Bande um etwa 10 nm.

Tabelle 4: Vergleich ausgewählter Absorptionsbanden von 10-Heterocorrolliganden **53**, **68**, **70**, **71**, **50**, **69** (CH₂Cl₂).

Verbindung	dpoeNphH ₂ (53)	5,15-ArNH ₂ (68 , 70 , 71) ^{[21]c}	dpoeOH ₂ (50) ^[45]	dpoeSH ₂ (69) ^[45]
λ _{SB} (nm) ^a	434	420-425	389	418
λ _{QBmin} (nm) ^b	540	550	538	560

^a Bezeichnet die Lage der Hauptabsorptionsbande (SB: Soret-Bande)

^b Lage für die ausgewählte Bande mit der geringsten Anregungsenergie (QB: Q-Bande)

^c 5,15-Ar: Mesityl- (**68**), Phenyl- (**70**), 3,5-Dimethoxyphenyl-10-benzylazacorrol (**71**).

Vollständigkeitshalber werden die UV/Vis-Spektren der vollständig substituierten 10-Oxa- und 10-Thiacorrole zum weiteren Vergleich herangezogen. Die Soret-Bande im polyenartigen 10-Oxacorrol **50** bzw. 10-Thiacorrol **69** sind im Vergleich zu dpoeNphH₂ **53** um 45 nm bzw. 16 nm hypsochrom verschoben. Umgekehrtes Verhalten wird für die schwächer ausgeprägten Q-Banden beobachtet. Diese sind entweder der Lage von dpoeNphH₂ **53** ähnlich oder finden sich im längerwelligen Bereich bei 560 nm wieder. In Anlehnung an die Theorie der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Substituenten und dem Heterocorrollkern ist

erkenntlich, dass der Beitrag der Substitution eine eher untergeordnete Rolle spielt. Einen dagegen wesentlichen Einfluss auf die Lagen der Absorptionsbanden bewirkt das jeweilige Heteroatom in 10-Position. Denn anhängig vom Heteroatom verändern sich der Flächeninhalt der N₄-Kavität sowie die daraus resultierende effektive Konjugationslänge. Diese übt einen unmittelbaren Einfluss auf die Grenzorbitalsituation des 10-Heterolliganden aus.

dpoeN3BrPhH₂ **54**

Von dem halogenierten, vollständig substituierten 10-Arylazacorrol **54** ist es gelungen, durch flüssig-flüssig-Diffusion einen Einkristall zu erhalten. Analog zu dem 10-Azacorrolderivat **53** kristallisiert dpoeN3BrphH₂ **54** im triklinen System in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die freien Liganden **54** packen in Schichten, wobei innerhalb einer Schicht die Moleküle gleich ausgerichtet sind (Abb. 29). Die Moleküle in einer Schicht sind gegen die Liganden der benachbarten Schichten stark versetzt. Die Abstände zwischen den benachbarten Molekülen einer jeweiligen Schicht sind im Gegensatz zu denen von dpoeNphH₂ **53** äquidistant und betragen 9.779 Å.

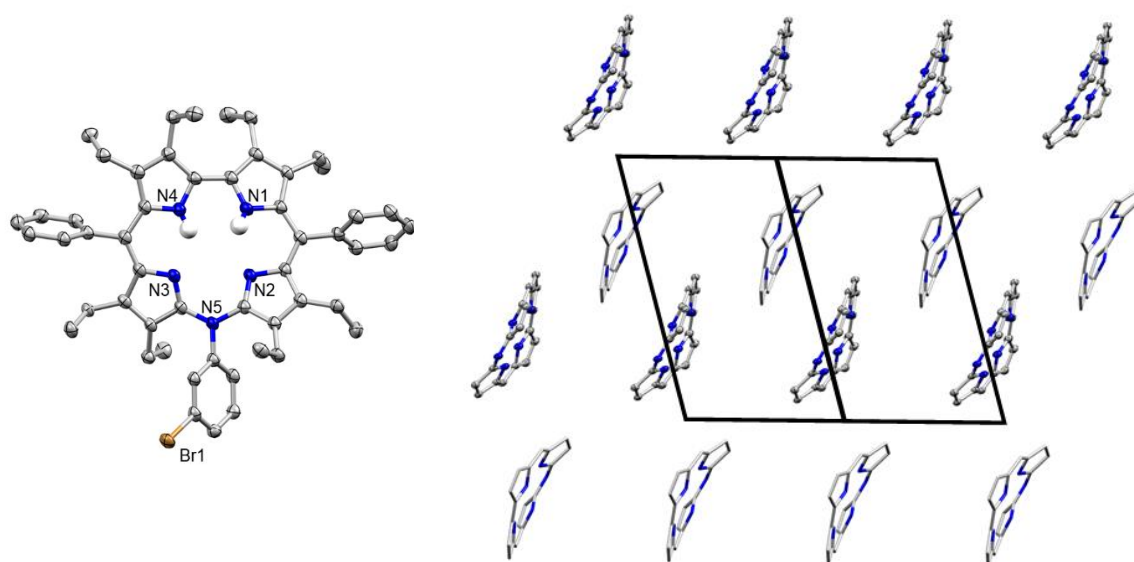


Abbildung 29: Molekülstruktur von dpoeN3BrPhH₂ **54** (links) und ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blickrichtung parallel zur a,b-Ebene (rechts) (die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte).

Im Hinblick auf den Einfluss durch die zusätzliche Absättigung der Flanken mit einem Schweratom sollen die intramolekularen Bindungsabstände bzw. Bindungswinkel in dpoeN3BrPhH₂ **54** untersucht werden. Erwartungsgemäß ähneln die ermittelten Werte

denen des halogenfreien Liganden **53**. Der C9-N5-N11-Bindungswinkel beträgt 127.1(2) °. Für die gemittelten C-N5-Bindungsabstände wird 1.408(3) Å ermittelt. Der Flächeninhalt der N₄-Kavität von dpoeN3BrphH₂ **54** (7.36 Å²) unterscheidet sich geringfügig von dem des halogenfreien Liganden, wobei die Unterschiede auf der etwas stärkeren Verzerrung des Corrolgerüsts von **54** basieren. Dies verdeutlicht ein Blick auf das Schnittbild des Corrolgrunderüsts von dem freien Liganden **54** (Abb. 30).

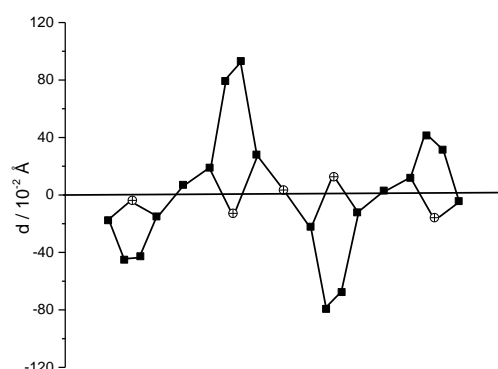


Abbildung 30: Auslenkung $d / 10^{-2} \text{ Å}$ der Gerüst-atome aus der mittleren C₁₈N₅-Ebene von dpoeN3BrphH₂ **54** (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Bei dem *saddling* in dpoeN3BrphH₂ **54** sorgen die β -Kohlenstoffatome der N3- bzw. N4-Pyrrolringe für die größten Auslenkungen aus der mittleren C₁₈N₅-Corrolgerüstebene. Diese Beobachtung korreliert mit der Konformationsanalyse der halogenfreien Konformationsisomere von dpoeNphH₂ **53**. Die maximalen Auslenkungen der Gerüst-atome der drei freien Liganden sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Diese spiegeln im Großen und Ganzen den bei den N₄-Kavitäten aufgestellten Trend wieder.

Tabelle 5: Parameter zur maximalen Auslenkungen relativ zur mittleren C₁₈N₅-Corrolgerüstebene in den freien 10-Azacorrolliganden.

Verbindung	dpoeNphH ₂ I (53)	dpoeNphH ₂ II (53) ^a	dpoeN3BrphH ₂ (54)
max. Auslenkung (-) ^b /Å	0.768	0.507	0.793
max. Auslenkung (+) ^b /Å	0.682	0.425	0.932
N ₄ -Kav./Å ²	7.33	7.21	7.36

^a Solvatstruktur mit Toluol in der asymmetrischen Einheit; ^b Kennzeichnet lediglich das Vorzeichen der Auslenkung

dpoeN4BrphH₂ **55**

Im Rahmen der röntgenkristallografischen Untersuchungen zu 10-Azacorrolliganden ist es gelungen, einen Einkristall von dpoeN4BrphH₂ **55** zu isolieren. Der Ligand **55** kristallisiert, im Gegensatz zu dpoeNphH₂ **53** bzw. zu dpoeN3BrphH₂ **54**, im monoklinen System in der Raumgruppe *P2₁/c* mit vier Molekülen in der Zelle. Die Strukturlösung und deren Verfeinerung zeigt entgegen allen Erwartungen ein extrem stark deformiertes Corrolgrundgerüst. In Abbildung 31 ist dies deutlich anhand der Seitenansicht zu erkennen. Es wird eine zusätzliche Elektronendichte gefunden, die formal zwei Molekülen HCl zugeordnet wird. Während die Protonen ihren Platz in der C₄N-Gerüstebene der jeweiligen Pyrroleinheit einnehmen, besetzen die Chlorid-Gegenionen Positionen zentral ober- und unterhalb der Azacorrol-Ebene. Die ermittelten H-Cl-Abstände von **55** betragen 2.1525(4) Å bzw. 2.3419(6) Å für H-Cl1 und 2.3815(5) Å bzw. 2.2793(5) Å für H-Cl2. Diese Abstände sind deutlich kürzer (0.57-0.79 Å) als die Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und Chlor (*r*_{vdw}(H): 1.20 Å; *r*_{vdw}(Cl): 1.75 Å). Es ist von attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen auszugehen, für dessen Beschreibung sich Wasserstoffbrückenbindungen anbieten. Daher bedarf es einer Korrektur für die Bezeichnung des freien Liganden **55**: dpoeN4BrphH₂ · 2 HCl, welcher hier in der zweifach protonierten Form vorliegt.

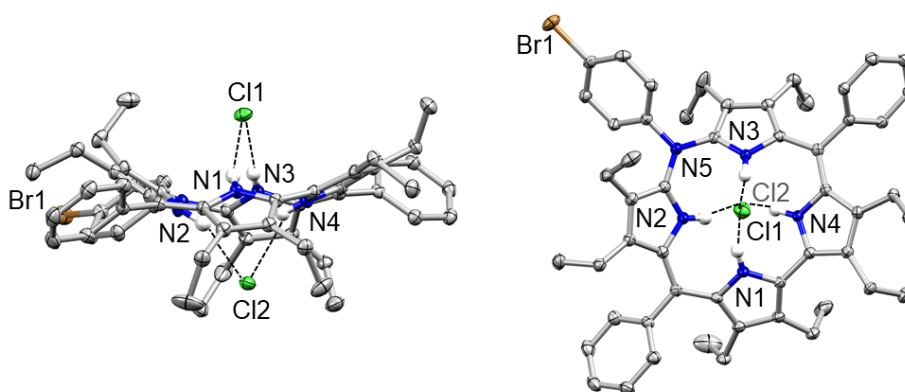


Abbildung 31: Molekülstruktur des zweifach protonierten Liganden dpoeN4BrphH₂ · 2 HCl **55** mit zwei Chloratomen als Gegenanion; links: Seitenansicht, rechts: Aufsicht (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte).

Der Wechsel der Perspektive zur Aufsicht zeigt die Chloratome, die sich zentral in der Fläche der N₄-Kavität in einem Abstand zur mittleren C₁₈N₅-Gerüstebene von 2.546 Å bzw. 2.599 Å befinden. Die Unterschiede in den Abständen können durch Packungs- und Substitutionseffekte erklärt werden. Die konformative Analyse in Abbildung 32 verdeutlicht das Maß an extremer Gesamtdeformation des Corrolgrundgerüsts in **55**. Eine sattelförmige Konformation mit bemerkenswerten maximalen Auslenkungen von -1.07 Å bis +1.00 Å wird für den freien Liganden **55** ermittelt. Vergleichsweise ähnlich starke Auslenkungen der Atome aus der mittleren Gerüstebene beobachtet man in *N*-alkylierten Porphyrinen (1.12 Å – 1.55 Å).^{[74][75]}

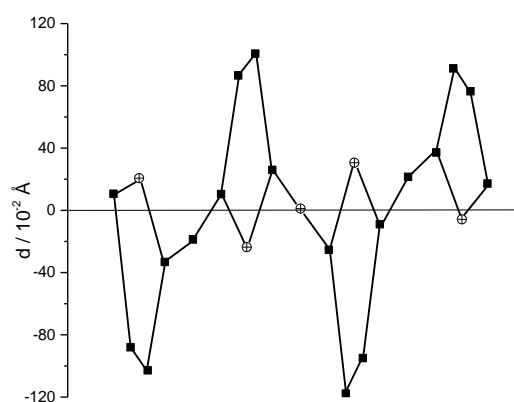


Abbildung 32: Auslenkung $d / 10^{-2} \text{ Å}$ der Gerüstatome aus der mittleren C₁₈N₅-Ebene dpoeN4BrphH₂ · 2 HCl **55** (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Die starke Verzerrung des Corrolgrundgerüsts entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit durch die van der Waals- und Coulomb-Abstoßungen zwischen den inneren Wasserstoffatomen. Zu den ersten als Disäuren isolierten Porpyrinen zählt tppH₂ · 2 HCl **72** (tpp: Dianion des Tetraphenylporphyrins) bzw. tpyH₂ · 2 HCl **73** (Dianion des Tetrapyritylporphyrins), bei denen ebenfalls maximale Auslenkungen über 1.0 Å erreicht wurden.^[76] Ein Vergleich des zweifach protonierten 10-Azacorrols **55** mit tppH₂ · 2 HCl **72** bzw. tpyH₂ · 2 HCl **73** mit Hilfe spezifischer Parameter (Abb. 33) zeigt überraschenderweise viele Ähnlichkeiten mit den größeren Makrozyklen. Unter anderem bei der Bestimmung der Cl-H-N-Winkel (für **72**: 155 ° und für **73**: 147 °) ist es auffällig, dass die Winkel für dpoeN4BrphH₂ · 2 HCl **55** mit 149 ° bzw. 158 ° nur wenig voneinander abweichen. Außerdem scheinen die direkten N-Cl-Abstände von dem 10-Azacorrolligand **55** (3.08 Å bzw. 3.11 Å) zumindest den von tpyH₂ · 2 HCl **73** mit 3.11 Å

sehr ähnlich zu sein. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist überraschend, denn diese spiegeln einen ähnlichen Grad an Gerüstverzerrung von recht unterschiedlichen Makrozyklen wieder.

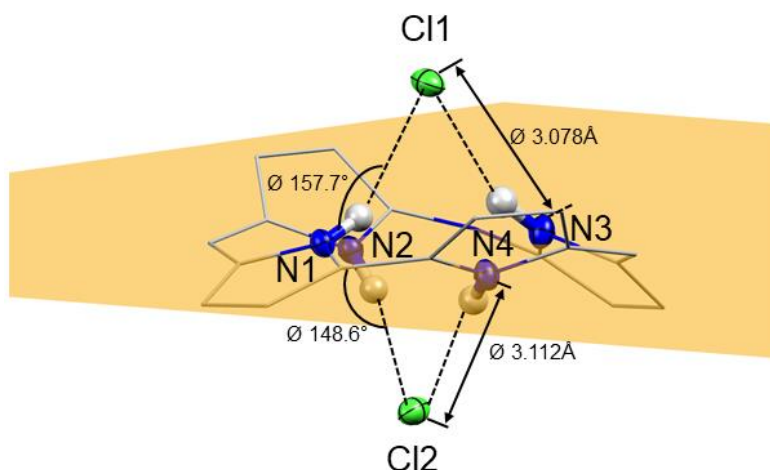


Abbildung 33: Molekülstruktur des zweifach protonierten Liganden **55** mit Angabe einiger spezifischer Parameter und der mittleren N₄-Ebene (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Unter der Berücksichtigung der kristallografischen Daten wäre es interessant zu sehen, welchen Einfluss die Anwesenheit des Cokristallisats auf die Grenzorbitalsituation im Liganden **55** ausübt. Leider blieben die Bemühungen zum Erhalt einer entsprechenden Molekülstruktur von dpoeN₄BrphH₂ ohne Cokristallisate erfolglos.

Ein Vergleich der Torsionswinkel wird üblicherweise ergänzend als universelle Methode zur Beschreibung von Gerüstdeformationen unabhängig von der Konformationsmode verwendet. In der Tabelle 6 sind die Torsionswinkel der metallfreien 10-Heterocorrole gegenübergestellt. Beim Vergleich fallen mit 58.15 - 97.80 ° besonders große Werte für den χ -Torsionswinkel für die 10-Azacorrolliganden mit Ausnahme des β -freien 5,15-Dimesityl-10-benzylazacorroles **68** auf. Generell sind die Werte insgesamt für das β -freie 10-Azacorrol **68** erwartungsgemäß deutlich kleiner als für die restlichen vollständig substituierten 10-Heterocorrole. Das ist auf die repulsiven Wechselwirkungen der anspruchsvollen Arylsubstituenten in den *meso*-Positionen und die freierotierenden Ethylgruppen in den β -Positionen zurückzuführen. Während nahezu alle Torsionswinkel ψ und ψ' in den gesättigten 10-Arylazacorrolen

Werte von 0.63 ° bis 14.72 ° annehmen verhalten sich diese bei den 10-Heterocorrolen der schwereren Gruppe 16-Homologen mit Werten zwischen 14.29 ° und 20.23 ° genau umgekehrt.

Durch den Vergleich ist zweifelsohne zu sehen, dass der χ -Torsionswinkel von den aufgeführten Ligandensystemen in dpoeN4BrphH₂ **55** mit 97.80 ° herausfällt.

Tabelle 6: Vergleich der Torsionswinkel (χ , ψ und ψ') von ausgewählten 10-Heterocorrolen.^[21,45]

Verbindung	χ /°	ψ /°	ψ' /°
dpoeNphH ₂ I (53)	58.15	1.38	13.5
dpoeNphH ₂ II (53) ^a	30.61	4.03	0.63
dpoeN3BrphH ₂ (54)	58.61	14.72	1.84
dpoeN4BrphH ₂ (55) ^b	97.80	1.89	2.24
dmesNbn (68) ^{[21]c}	1.54	4.39	10.95
dpoeOH ₂ (50) ^[45]	7.47	18.76	20.23
dpoeSH ₂ (69) ^[45]	4.49	16.89	14.29
dpoeSeH ₂ (74) ^[45]	5.99	14.93	17.87

^a Cokristallisiertes Molekül von Toluol ist der Unterschied zu der Kristallstruktur von dpoeNphH₂ I **53**.

^b Cokristallisierte HCl-Moleküle tragen zusätzlich zu der starken Deformation des Grundgerüsts bei.

^c Abkürzung für Dimesityl-10-benzylazacorrol **68**.

Mit dieser Erkenntnis ist der Blick in die intramolekulare Situation von den 10-Arylazacorrolen von wichtiger Bedeutung, denn durch die Varianz in der Gesamtverzerrung werden signifikante Unterschiede erwartet. Bei der Betrachtung der Flächeninhalte der N₄-Kavitäten der 10-Arylazacorrole sind deutliche Unterschiede sichtbar, so dass mit steigendem Grad an Verzerrung des Corrolgrundgerüsts die Fläche zunimmt (dpoeNphH₂ **53** II < dpoeNphH₂ **53** I < dpoeN3BrphH₂ **54** < dpoeN4BrphH₂ **55**). Während die Diskrepanzen bei den nicht-protonierten Liganden nur bei 0.03 Å² oder bei 0.15 Å² liegen, wird die maximale Abweichung zum protonierten Liganden dpoeN4BrphH₂ · 2 HCl **55** zu 0.78 Å² ermittelt. Damit ist die Größe der N₄-Kavität mit 7.99 Å² außergewöhnlich groß und mehr den porphyrinoiden Systemen ähnlich. Für die Berechnung der N₄-Kavität wird in der Regel der Satz von Heron verwendet, der den Inhalt von Dreiecksflächen bestimmt (s. Gl. 2).^[77]

$$(2) \quad \sum A_1 + A_2 = \sqrt{s(s-a)(s-c)(s-c)} + \sqrt{s(s-a^*)(s-b^*)(s-c)}$$

$$s = \frac{a+b+c}{2}$$

Für Corrole bedeutet das aufgrund der nichtplanaren Distorsionen, dass die N₄-Kavität sich als Summe der Flächeninhalte (A₁, A₂) zweier Dreiecke mit derselben Seitenlänge c definiert (Abb. 34). Die Anwesenheit weiterer NH-Protonen trägt bekanntlich zusätzlich zu den Deformationen im trapezförmigen Corrolrückgrat des protonierten Liganden **55** bei. Daraus resultiert nach dem Satz von Heron die Zunahme der Dreiecks-Flächeninhalte in **55**.

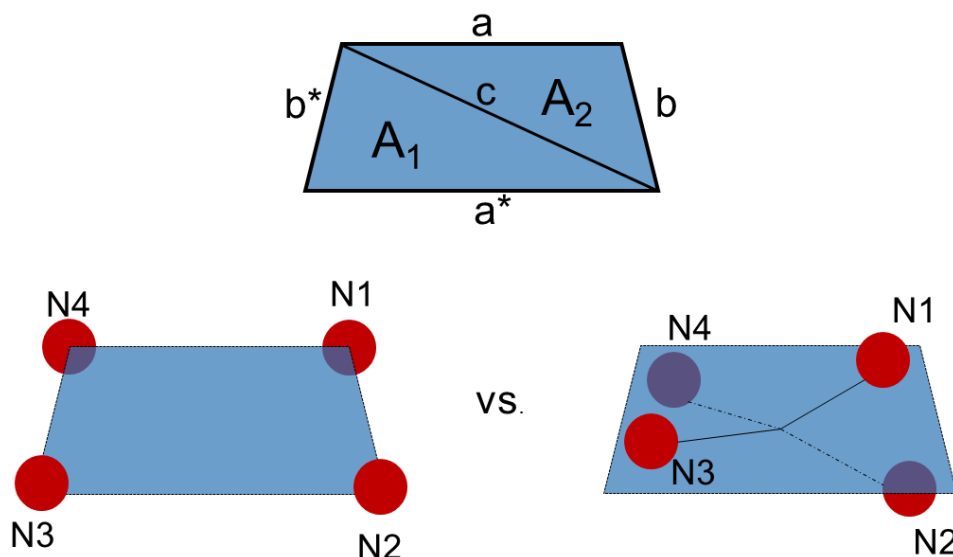


Abbildung 34: Illustration der Berechnung der N₄-Kavität nach dem Satz von Heron sowie der Flächeninhalte der N₄-Kavität für ein Corrolgerüst mit einer idealen trapezförmigen Geometrie und für ein stark deformiertes Corrolgrundgerüst mit einer verzerrt-tetraedrischen Geometrie.

Die Abstände zwischen den pyrrolischen Stickstoffatomen N₂-N₃ bzw. N₁-N₄ nehmen in derselben Reihenfolge wie die Größen der N₄-Kavitäten zu. Umgekehrt verhalten sich die C₉-N₅-C₁₁-Bindungswinkel im jeweiligen 10-Azacorrol. Der größte Bindungswinkel aus der Serie wird demzufolge für das planare Konformer von dpoeNphH₂ **53** (129.2(3)°) ermittelt, welcher von dem Liganden **55** mit dem kleinsten Winkel um etwa 4 °abweicht. Diese Beobachtung korreliert teilweise mit dem kürzeren C₅-C₁₅-Abstand in dpoeN₄BrphH₂ **55**, welche sich um 0.062 Å von **53** bzw. 0.044 Å von **54** unterscheidet. Alle beschriebenen Befunde aus den kristallografischen Daten

unterstützen die tetraedrisch-verzernte Anordnung der Pyrrole im Corrolgerüst des halogenierten 10-Arylazacorrols **55**.

Tabelle 7: Vergleich intramolekularen Abstände und Winkel in den 10-Heterocorrolen.

	C5-C15/ Å	N2-N3/ Å	N1-N4/ Å	C-N ^a / Å	∠CN5C/ °	N ₄ -Kav./ Å ²
dpoeNphH ₂ (53) I	6.865(1)	2.988(5)	2.635(9)	1.402(7)	127.3(2)	7.33
dpoeNphH ₂ (53) II ^a	6.865(8)	2.948(5)	2.615(2)	1.404(6)	129.2(3)	7.21
dpoeN3BrH ₂ (54)	6.883(2)	3.008(7)	2.645(1)	1.408(3)	127.1(2)	7.36
dpoeN4BrH ₂ (55) ^b	6.821(3)	3.090(6)	2.676(9)	1.390(3)	125.1(2)	7.99

^aSovatstruktur mit Toluol; ^bcokristallisierte HCl-Moleküle tragen zusätzlich zu der starken Deformation des Grundgerüsts bei.

Im Kristall ordnen sich die Liganden zu Schichten, wobei sich die Chloratome als Gegenanionen auf Grund der räumlichen Nähe zum jeweiligen Corrolgrundgerüst zwischen den Molekülen positionieren. In der Abbildung 35 (links) sind die Schichten mit Hilfe der Seitenansicht veranschaulicht. Der Blick entlang der c-Achse zeigt einen Kristallausschnitt, in dem die Moleküle innerhalb einer Schicht um 180 ° zueinander verdreht sind. Die Moleküle innerhalb einer Schicht liegen parallel zueinander und weisen eine ABAB-Abfolge mit einem Abstand zwischen den mittleren C₁₈N₅-Gerüstebenen von 5.571 Å bzw. 6.720 Å auf. Die benachbarten Schichten liegen ihrerseits nicht coplanar zueinander und schneiden sich in einem Winkel von 51.09 °.

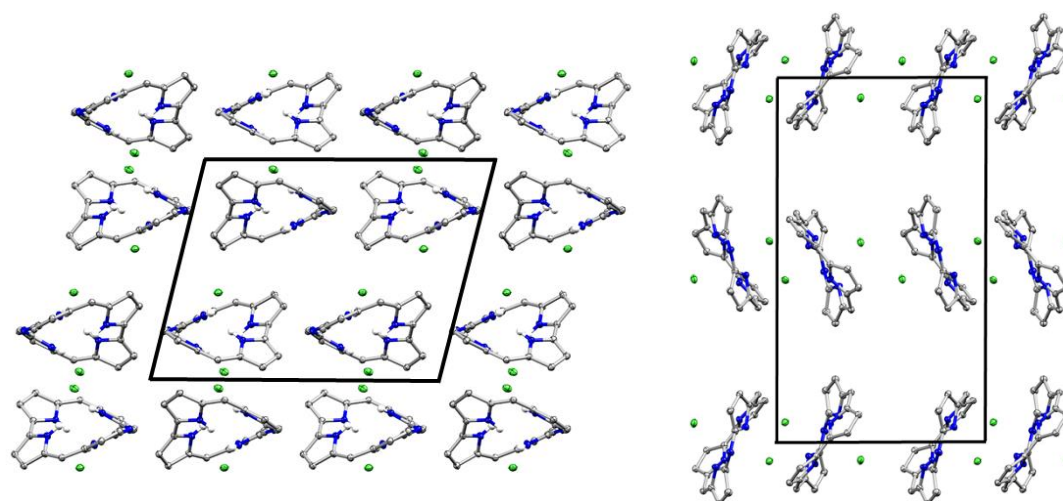


Abbildung 35: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeN4Brph · 2 HCl **55** mit Blick entlang der b-Achse (links) und der c-Achse (rechts) (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten, Wasserstoffatome an pyrrolischen Stickstoffatomen sind nicht gezeigt).

Zur weiteren Untersuchung der 10-Arylazacorrolliganden wird die Protonen- bzw. die Kohlenstoffresonanzspektroskopie angewandt.

Die ^1H -NMR-Resonanzen bei den 10-Arylazacorrollen **53-55** für die Signale der β -ständigen Ethylgruppen sind dem Hochfeldbereich zugeordnet. Bei den 10-Heterocorrolliganden handelt es sich um symmetrische Verbindungen, woraus sich jeweils vier NMR-Signale für die Methylenprotonen ($\delta = 0.3\text{-}1.5$ ppm) sowie vier Signale für die Ethylprotonen ($\delta = 2.0\text{-}3.5$ ppm) ergeben. Die Signale der drei Phenylgruppen finden sich im für aromatische Systeme typischen Bereich ($\delta = 7.5\text{-}8.0$ ppm) wieder. Abhängig von dem Substitutionsmuster am Phenylring in der Position 10 werden einige Signale höherer Ordnung teilweise aufgelöst, so dass eine genaue Zuordnung der Signale ermöglicht wird (Abb. 36).

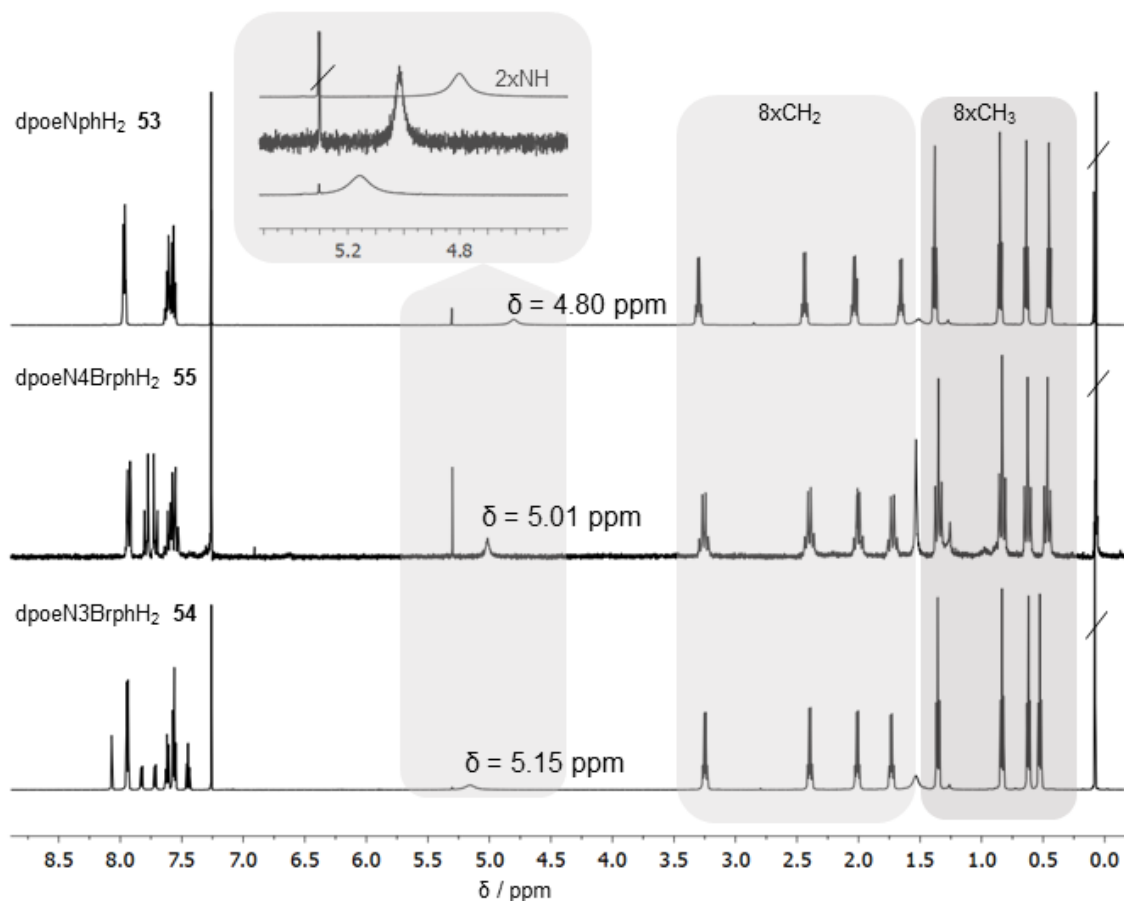


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektren der freien 10-Arylazacorroliganden **53-55** (CDCl_3 , 600 MHz, RT).

Die Einführung des Bromatoms in **53** in die meta- bzw. para- Stellung hat einen weitaus größeren Einfluss als zunächst angenommen, so dass die beiden pyrrolischen *N*-Protonen in allen drei Spektren etwas voneinander abweichen ($\delta = 4.80\text{-}5.15$ ppm). Als ein möglicher Grund zur Erklärung können prinzipiell die unterschiedlichen Größen der N_4 -Kavität herangezogen werden. Allerdings ist diese Betrachtung an dieser Stelle wenig sinnvoll. Zum einen weist die Auswertung der kristallographischen Daten von dpoen4BrphH_2 **55** eine zweifach protonierte Spezies auf, wodurch es zu einer extrem starken Deformation des Corrolgrundgerüsts und daraus resultierenden Veränderung in der N_4 -Fläche kommt. Zum anderen spielen die Packungseffekte eine wichtige Rolle für die Größe der N_4 -Kavität. Viel interessanter ist der Einfluss des aromatischen Ringstroms des Makrozyklus, der dafür sorgt, dass die pyrrolischen *N*-Protonen abgeschirmt und die Signale zum Hochfeld verschoben werden. Wie im Einzelnen die Brom-Substitution hier den Einfluss des aromatischen Ringstroms verändert, lässt sich ad hoc nicht eindeutig klären.

Die Verschiebungen der pyrrolischen NH-Protonen korrelieren gut mit den Werten der literaturbekannten β -freien 10-Benzylazacorrole **68**, **70**, **71** mit unterschiedlichen Substituenten in den *meso*-Positionen (Phenyl-: $\delta = 5.20$ ppm, Mesityl-: $\delta = 5.23$ ppm, Methoxyphenyl-: $\delta = 5.13$ ppm).^[21]

In diesem Zusammenhang ist es interessant, die 10-Azacorrole in den von *D. Sakow* aufgestellten Trend bezüglich der Aromatizität, einzuordnen. Er findet heraus, dass das aromatische Verhalten der fünfgliedrigen Heterozyklen (Furan, Thiophen, Selenophen) verglichen mit den 10-Heterocorrolen in der Reihenfolge S>Se>O abnehmend ist.^{[45][78]} Diesen Verlauf bestätigen auch die DFT-Berechnungen der Ringströme in 10-Heterocorrolen.^[79] In der Tabelle 8 sind die Verschiebungen sowohl der inneren Protonen als auch der am stärksten zum Tieffeld verschobenen Protonen der CH₂-Gruppen im jeweiligen 10-Heterocorrol gegenübergestellt.

Tabelle 8: ¹H-NMR-Resonanzen der pyrrolischen NH-Protonen sowie die des am stärksten zum Tieffeld verschobenen Methylenprotonen.^[45]

Verbindung	dpoeOH ₂ (50)	dpoeN(YX)phH ₂ (53-55) ^a	dpoeSH ₂ (69)	dpoeSeH ₂ (74)
δ (-NH) / ppm	8.26	Ø 4.98	5.89	7.15
δ (-CH ₂ -) / ppm	3.19	Ø 3.26	4.40	3.23

^agemittelter Wert aller drei freien Liganden stellvertretend für die NH- bzw. am stärksten zum Tieffeld verschobenen Methylenresonanzen für die freien 10-Arylazacorrole **53-55** (Y:3, 4, X:H, Br).

Die Resonanzen für 10-Arylazacorrolliganden werden aufgrund recht ähnlicher Werte gemittelt. Der Vergleich ergibt kein eindeutiges Ergebnis für die Aromatizität des stickstoffhaltigen Makrozyklus. Das liegt vor allem daran, dass für die am stärksten durch den aromatischen Ringstrom verschobenen inneren NH-Protonen für die 10-Azacorrole nicht wie erwartet die höchsten Werte im Tieffeld für die Resonanzen der Ethylgruppen (>4.40 ppm) beobachtet werden. Dieser Wert liegt zwischen den Protonenverschiebungen von dpoeSeH₂ **74** und den von dpoeSH₂ **69** bei 3.26 ppm. Trotz des Widerspruchs wird zunächst die Abfolge für die Aromatizität abnehmend wie folgt aufgestellt: N>S>Se>O.

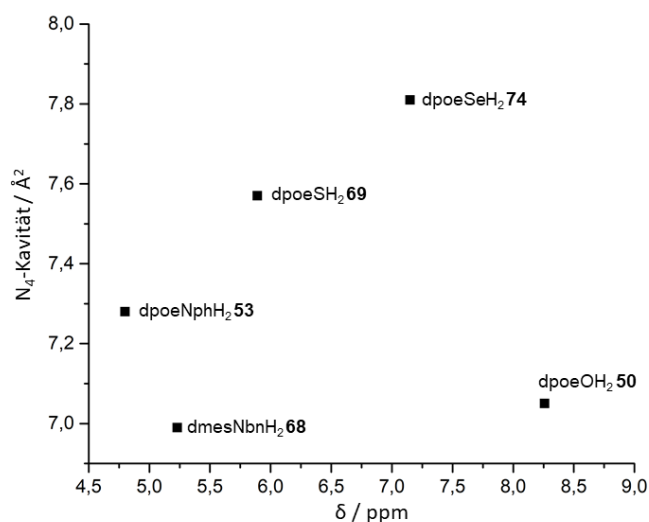


Abbildung 37: Verschiebungen der inneren Protonenresonanzen in 10-Heterocorrolen in Abhängigkeit von der Größe des Flächeninhalts der N_4 -Kavität.

Versucht man die Flächeninhalte der N_4 -Kavitäten der freien 10-Heterocorrolliganden mit der Verschiebung der pyrrolischen Protonenresonanzen in einer Korrelation zu bringen (Abb. 37), so ergibt sich für die 10-Aza-, 10-Thia und 10-Selenacorrole nahezu ein linearer Zusammenhang. Zunächst scheint die Hochfeldverschiebung der inneren Protonensignale von der Größe der N_4 -Kavität abhängig zu sein. Allerdings muss diese Aussage revidiert werden, denn während der unsubstituierte Ligand dmesNbnH₂ **68** zumindest dem erwarteten Bereich um ca. 3.0 ppm nahe kommt, sind die inneren Protonensignale des freien 10-Oxacorrolliganden **50** sehr stark hochfeldverschoben. Dieser Vergleich soll besonders kritisch betrachtet werden, da hier eine Korrelation zwischen Zuständen der betrachteten Liganden sowohl in Lösung als auch im Festkörper vorgenommen wurde.

Verglichen mit den Verschiebungen der inneren NH-Protonen in Porphyrinliganden, die sich teilweise im Hochfeld bei -4 ppm wiederfinden, sind die Signale für die 10-Azacorrole stark tieffeldverschoben.^[80] Dies kann auf die veränderte Größe des Makrozyklus und die daraus resultierenden Unterschiede in N-H-N-Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden.^[45]

Von den freien Liganden **53-55** wurden in THF optische Spektren aufgenommen. Diese sollen als weiteres qualitatives Maß für die Einschätzung der Aromatizität in den 10-Arylazacorrolen verwendet werden. Hierfür werden sowohl das Intensitätsverhältnis der Soret-Bande der freien Liganden untereinander, als auch das

Intensitätsverhältnis der Soret- zu Q-Banden des jeweiligen Makrozyklus gegenübergestellt (Tabelle 9, Abb. 38).

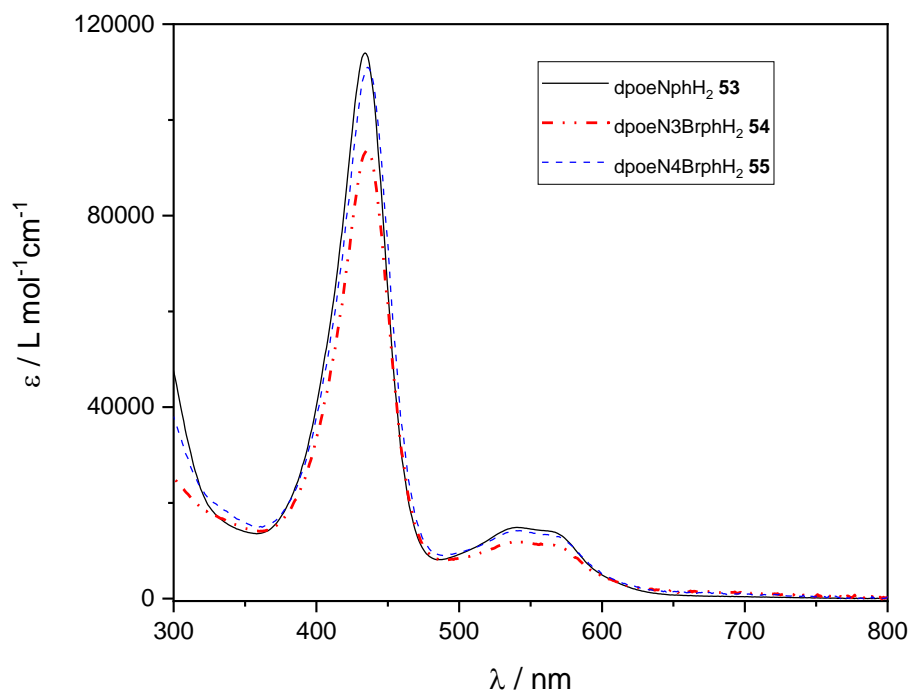


Abbildung 38: UV/Vis-Spektren (THF) der freien 10-Arylazacorrolliganden **53-55**.

Dabei ist zunächst für den Fall des zweifach protonierten Liganden **55** davon auszugehen, dass die Protonen in Lösung dissoziieren, so dass die gegenüberliegenden Pyrroleinheiten deutlich schwächer ausgelenkt sind. Die Herabsetzung der Corroldeformation in **55** beeinflusst den effektiven Konjugationsweg im 18- π -Elektronensystem, und somit wird ein ähnliches, optisches Spektrum wie für den Fall analoger vollständig substituierter 10-Azacorrollderivate erwartet. Der Vergleich der UV/Vis-Spektren der freien 10-Arylazacorrolliganden **53-55** bestätigt das erwartete Bild, bei der die Lagen der Absorptionsbanden in allen 10-Azacorrolderivaten sehr ähnlich sind. Zudem werden im Rahmen der Messgenauigkeit relativ ähnliche Absorptionskoeffizienten für die jeweiligen Liganden beobachtet (Abb. 38). Wie in dem Fall der ^1H -NMR-Resonanzen werden im Weiteren zum Vergleich mit den bereits bekannten Systemen die gemittelten Werte für die Absorptionskoeffizienten der freien Liganden **53-55** herangezogen. Der Vergleich soll einen weiteren Hinweis auf die aromatische Natur der π -Konjugation in 10-Azacorrolen liefern.

Tabelle 9: Absorptionskoeffizienten der ausgewählten Maxima für die 10-Heterocorrole **50**, **53-55**, **69**.^[45]

Verbindung	dpoeOH ₂ (50)	dpoeN(YX)phH ₂ (53-55) ^a	dpoeSH ₂ (69)
ϵ_{SB} (Lmol ⁻¹ mol ⁻¹)	67800 (389 nm)	106200 (435 nm)	117800 (418 nm)
ϵ_{QBmax} (Lmol ⁻¹ mol ⁻¹)	24600	13600	15900
$\epsilon_{SB} / \epsilon_{QBmax}$	2.75	7.80	7.40

^agemittelte Werte für die freien 10-Arylazacorrole **53-55** (Y:3, 4, X:H, Br).

Bei der genauen Betrachtung der 10-Heterocorrole sind einige Faktoren zu berücksichtigen. Zum einen spielt die energetische Lage der π -symmetrischen Orbitale von dem jeweiligen Heteroatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom eine wichtige Rolle, aber auch die effektive Überlappung der p -Orbitale ist dabei nicht außer Acht zu lassen.^[81,45] *D. Sakow* stellt unter der Berücksichtigung dieser Faktoren eine zu dem Trend aus der Kernresonanzspektroskopie analoge Abfolge für die Aromatizität von 10-Heterocorrolen **50**, **69**, **74** (S>Se>O) auf.^[45] Die Zuordnung der 10-Azacorrole **53-55** zu dem von *Sakow* aufgestellten Konzept ist nur bedingt anwendbar. Dies verdeutlicht der Vergleich der Werte aus der Tabelle 9, da sowohl die Absorptionskoeffizienten als auch die relativen Intensitätsverhältnisse der Soret- zu Q-Banden der jeweiligen 10-Heterocorrole präsentiert. Allgemein lässt sich sagen, dass sowohl stickstoffhaltige als auch schwefelhaltige 10-Heterocorrole einen signifikanten aromatischen Charakter im Vergleich zum polyenartigen 10-Oxacorrol **50** aufweisen. Die genaue Betrachtung der ϵ -Koeffizienten von **53-55** und **69** zeigt zwar, dass das weniger elektronegative Schwefelatom in **69** die aromatische Situation begünstigt, diese Aussage erscheint jedoch aus dem Intensitätsverhältnis aus Soret zu Q-Bande zugleich widerlegt. Die Intensitätsverhältnisse verhalten sich in den betrachteten Liganden umgekehrt und geben keine maßgebende, jedoch eine nicht zu vernachlässigende Abweichung von 0.4 (ca. 5 %) an.

Mit den Untersuchungen aus der Kernresonanz- sowie UV/Vis- Spektroskopie lassen sich keine genauen Aussagen zum von *Sakow* aufgestellten Aromatizitätstrend unter den 10-Heterocorrolen treffen. Vollständigkeitshalber soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass es *Sakow* gelungen ist ein vollständig substituiertes 10-Azacorrol ohne *N*-Substitution zu erhalten (Abb. 39). Das problematische an dieser Verbindung ist das

dynamische Gleichgewicht, welches durch die Imin-Enamin-Tautomerie beschrieben wird.^[45]

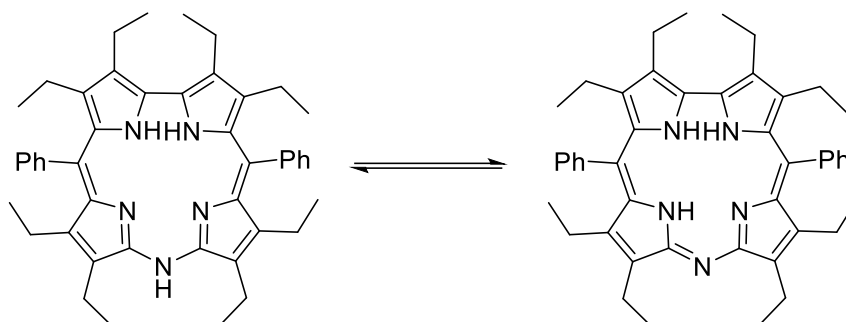


Abbildung 39: zwei Enamin-Imin-Tautomere des freien vollständig substituierten 10-Azacorroliganden **75**.^[45]

In seinem wissenschaftlichen Beitrag postuliert der Autor mit Hilfe der Lage der Hauptabsorptionsbanden (S (**69**): 418 nm, N (**75**): 402 nm, O (**50**): 389 nm) sowie durch den Vergleich der relativen Intensitätsverhältnisse die Einordnung bezüglich der Aromatizität des 10-Azacorrols zwischen dpoeOH₂ **50** und dpoeSH₂ **69**. Die Gegenüberstellung der Hauptabsorptionsbanden von dpoeNH₃ **75** und dpoeNphH₂ **53** weist eine bathochrome Verschiebung von 32 nm auf. Offensichtlich wirkt sich die Einführung der *N*-Arylsubstitution in die 10-Position stabilisierend auf die Enamin-Form in **53** aus. Diese Beobachtung legt nahe, dass sich die Aromatizität in 10-Azacorrolen möglicherweise teilweise durch die *N*-Substitution steuern lässt.

3.2 Charakterisierung der Metallkomplexe der 10-Heterocorrole

3.2.1 Kupfer(II)-Komplexe der 10-Arylazacorrole

Die geleistete Vorarbeit von *D. Sakow* auf dem Forschungsgebiet der Kupfer-10-Azacorrolchemie mit unterschiedlicher *N*-Substitution verschafft einen ersten Überblick über die Natur dieser Verbindungen, da lediglich wenige Untersuchungen (UV/Vis und MS) an solchen Verbindungen vorgenommen wurden. In Abbildung 40 sind die optischen Spektren der bis dato bekannten vollständig substituierten 10-Azacorrole zusammengefasst. Diese ergeben ein eindeutiges Ergebnis in Bezug auf den Einfluss der *N*-Substitution in 10-Position. Die Absorptionsbanden sind bei den

Azacorrolen sowohl mit der aliphatischen als auch mit der aromatischen Substitution sehr ähnlich.

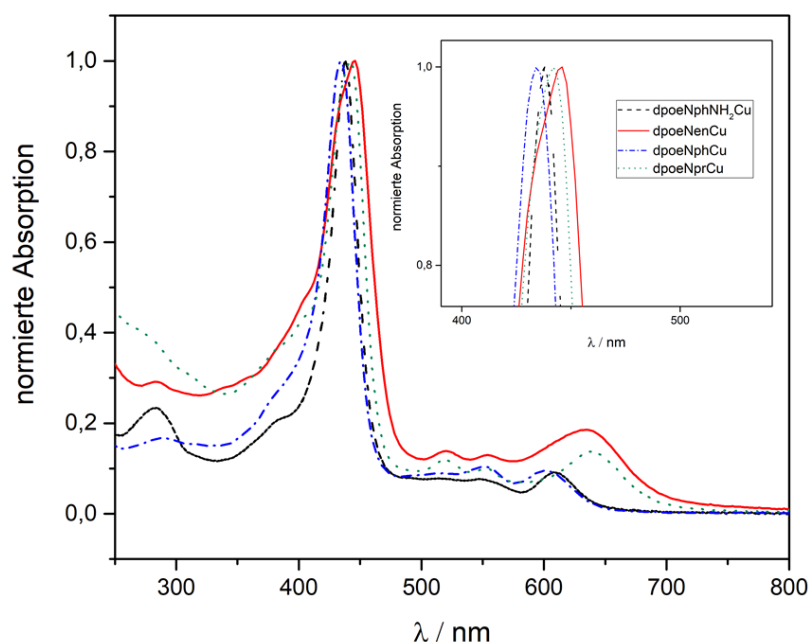


Abbildung 40: Detaillierte Ansicht optischer Spektren (CH_2Cl_2) literaturbekannter 10-Azacorrolkupferkomplexe mit unterschiedlicher *N*-Substitution (phNH_2 : Aminophenyl- **33**, ea: Ethylenamin- **76**, ph: Phenyl- **29**, pr: *n*-Propyl- **77**).^[45]

Das steht im Einklang mit den charakteristischen optischen Absorptionen von tetrapyrrolischen Makrozyklen, die im Wesentlichen durch Übergänge im aromatischen System geprägt sind. Dieses wird noch mal durch die Lagen der Hauptabsorptionen (Soret-Banden) bzw. durch die Lagen der Absorptionen aus dem Q-Banden-Bereich an dieser Stelle verdeutlicht. Der Bereich für die Soret-Banden literaturbekannter Verbindungen liegt zwischen 434-442 nm und der entsprechende Q-Bandenbereich weist eine Bandbreite von 32 nm auf (Tab. 10). Die Einführung des Schweratoms Brom in die *meta*- bzw. *para*-Stellungen der aromatischen *N*-Phenylsubstitution wirkt sich kaum auf die Absorptionslagen der Komplexe **29**, **38**, **39** aus (Abb. 41). Im Rahmen der Messgenauigkeit wird für die Hauptabsorptionsbanden lediglich eine leichte bathochrome Verschiebung von 4 nm für dpoeN3phCu **38** bzw. dpoeN4phCu **39** im Vergleich zu dpoeNphCu **29** und 8-9 nm für die ausgewählten Q-Banden ermittelt. Diese Beobachtung bestätigt erneut die Abhängigkeit der Lagen der Absorptionen von der Aromatizität eines Makrozyklus und die sekundäre Natur der *N*-Substitution in der Peripherie. Wird jedoch komplett auf die *N*-Substitution verzichtet, beobachtet man eine deutliche Verschiebung der Absorptionsmaxima für die Soret-

Bande um ca. 45 nm und für die Q-Banden um 46-80 nm zum energiereicheren, kurzwelligeren Bereich.

Tabelle 10: Vergleich ausgewählter Absorptionsbanden von Kupfer(II)-10-Heterocorrolkomplexen **33**, **29**, **76**, **77**, **78**.^[45]

Verbindung	dpoeNphNH ₂ Cu (33)	dpoeNenCu (76)	dpoeNphCu (29)	dpoeNprCu (77)	dpoeNCu (78)
λ_{SB} (nm) ^a	438	446	434	442	401
λ_{QBmax} (nm) ^b	606	636	602	636	556

^aLage der Hauptabsorptionsbande (SB: Soret-Bande); ^bLage für die ausgewählte Bande mit der maximalen Anregungsenergie (QB: Q-Bande)

Zunächst wird die Betrachtung der Intensitäten von den Hauptabsorptionen der drei Kupfer-10-Arylazacorrole **29**, **38**, **39** aus den quantitativen Messungen vorgenommen. Der anschließende Vergleich mit den entsprechenden literaturbekannten Verbindungen soll Informationen über die Grenzorbitalsituation in 10-Azacorrolkomplexen liefern. Die ermittelten Werte für die Absorptionskoeffizienten ϵ aus der Serie der aromatischen 10-Arylazacorrole **29**, **38**, **39** für die Soret-Banden weichen leicht voneinander ab (Abb. 41), für **29**: 156.000 L·mol⁻¹·cm⁻¹, **38**: 147.000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ und **39**: 133.000 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Dagegen sind die Hauptabsorptionsbanden aus dem Q-Bandenbereich wie erwartet vergleichbar und deren Werte liegen für den Absorptionskoeffizienten ϵ zwischen 13000 und 14000 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

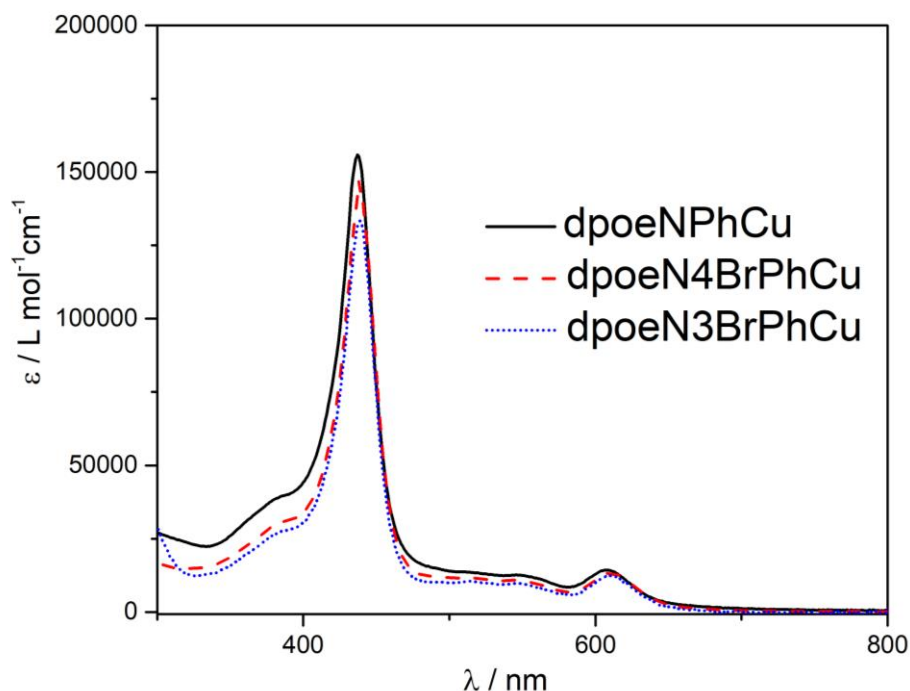


Abbildung 41: UV/Vis-Spektren (CH₂Cl₂) der 10-Arylazacorrol-Kupferkomplexe **29**, **38**, **39**.

Eine interessante Beobachtung liefert der Vergleich der gemittelten Werte für die Absorptionskoeffizienten ϵ aus der Serie der Kupfer-10-Arylazacorrole mit den 10-Oxa-, 10-Thia- und 10-Selenacorrolkomplexen.^[45] In der Tabelle 11 ist erkennbar, dass der gemittelte Absorptionskoeffizient für die Hauptabsorptionsbande in **29**, **38**, **39** in etwa so groß ist wie der des 10-Thiacorrols **80** und sich um den Faktor 3 bzw. 5 von dem des 10-Selenacorrols **79** und des 10-Oxacorrols **10** unterscheidet. Dagegen sind die Absorptionskoeffizienten für die ausgewählten Q-Banden in den zu vergleichenden Systemen identisch, mit Ausnahme des 10-Thiacorrols **80**, dessen Wert in etwa doppelt so groß wie für die restlichen Komplexe ist. Werden die 10-Heterocorrole unter dem Aspekt der Aromatizität betrachtet, so ist die Abfolge unter der Anwendung des Konzepts aus dem Teilkapitel 3.1 offensichtlich und lässt sich wie folgt zusammenfassen: N>S>Se>O.

Tabelle 11: Vergleich ausgewählter Absorptionsbanden unter der Angabe des jeweiligen Absorptionskoeffizienten ϵ von Kupfer(II)-10-Heterocorrolkomplexen **10**, **29**, **38**, **39**, **80**, **79**.^[45]

Verbindung	dpoeOCu (10)	dpoeN(YX)ph Cu (29 , 38 , 39) ^c	dpoeSCu (80)	dpoeSeCu (79)
λ_{SB} (nm) ^a / ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	414 (33700) 437 (35000)	438 (145000)	444 (137000)	435 (53200) 454 (65000)
λ_{QBmax} (nm) ^b / ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	624 (13200)	610 (13500)	638 (21500)	665 (12100)
$\epsilon_{SB} / \epsilon_{QBmax}$	2.55	10.7	6.37	4.39

^aLage der Hauptabsorptionsbande (SB: Soret-Bande); ^bLage für die ausgewählte Bande mit der maximalen Anregungsenergie (QB: Q-Bande); ^cgemittelte Werte für die freien 10-Arylazacorolle **29**, **38**, **39** (Y:3, 4, X: H, Br).

dpoeNphCu **29**

Bei der Untersuchung des Kupfer-10-phenylazacorrols **29** mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten zwei isolierte Einkristalle gemessen werden (Abb. 42). Die Auswertung und Verfeinerung der kristallographischen Daten ergeben den gleichen Zelltyp, allerdings werden unterschiedliche Mengen an cokristallisiertem Dichlormethan gefunden. Wie schon bei den freien Basen **29** I und **29** II führt dies zu konformativen Unterschieden in den Molekülstrukturen.

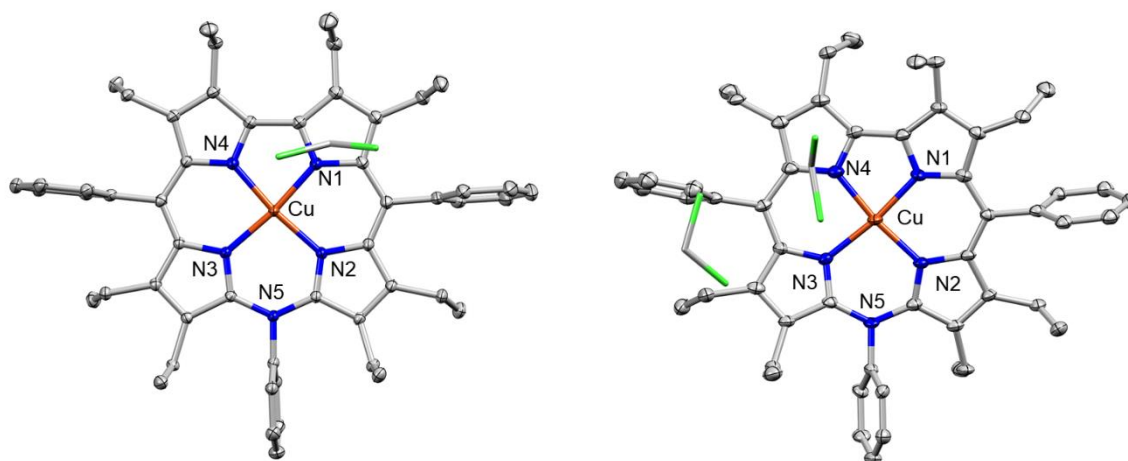


Abbildung 42: Molekülstrukturen beider Solvate von dpoeNphCu **29** mit 1.0 Äquivalent Dichlormethan (links) und mit 2.0 Äquivalenten Dichlormethan (rechts) (Lösungsmittelatome sind als *capped sticks* dargestellt, die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte).

Die beiden Konformationsisomere von **29** kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem bzw. mit zwei Äquivalenten Dichlormethan. Einem beliebigen Ausschnitt aus

der Kristallstruktur eines der beiden Isomere, welcher in Abbildung 43 veranschaulicht ist, ist ein schichtartiges Hauptstrukturmotiv zu entnehmen.

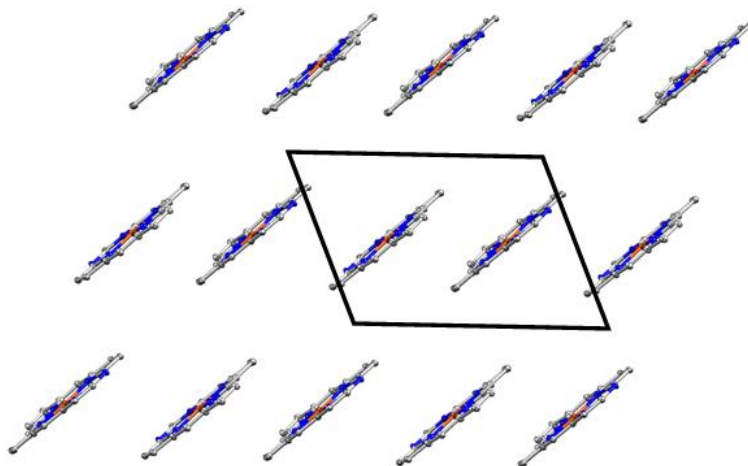


Abbildung 43: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Konformationsisomers **29 I** mit Blick entlang der c-Achse (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten, sowie die Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt).

Die Abstände zwischen den Molekülen innerhalb einer Schicht sind nicht gleich, so dass eine ABAB-Abfolge ermittelt wird. Die Abstände zwischen den gemittelten $C_{18}N_5$ -Corrolebenen im jeweiligen Einkristall von dpoeNphCu **29** sind recht ähnlich und betragen 4.471/4.666 Å für **29 I** und 4.857/4.758 Å für **29 II**.

Richtet man den Blick entlang der a-Achse in beiden Kristallstrukturen, so werden die Unterschiede in der Anordnung der Moleküle innerhalb des Kristallverbunds deutlich (Abb. 44). Während die Moleküle eines Isomers sich in Reihen paarweise entgegen gerichtet formieren und größere Lücken aufweisen (Abb. 44, links), packen die Moleküle der anderen Form in stark zueinander versetzten Reihen (Abb. 44 rechts).

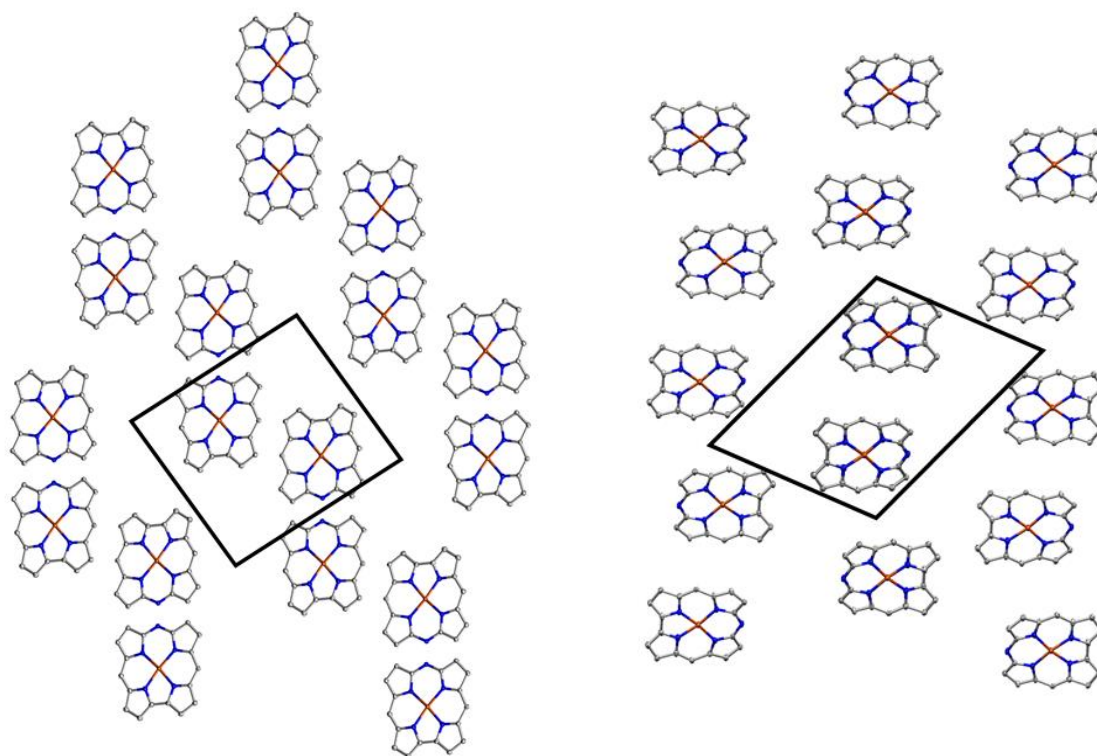


Abbildung 44: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen der Konformationsisomere **29** I (links) II (rechts) mit Blick entlang der a-Achse (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten, sowie die Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt).

Zwei benachbarte Moleküle einer Schicht werden einfachheitshalber zur weiteren Diskussion als strukturbildende Dimere bezeichnet. In Abbildung 45 oben sind zwei beliebig aus der gesamten Kristallstruktur entnommene strukturbildende Motive stellvertretend für beide Konformationsisomere gezeigt. In Anbetracht der kurzen Entfernungen zwischen den gemittelten C₁₈N₅-Corrolebenen (4.666 – 4.857 Å) stellt sich die Frage von attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen. Die Moleküle liegen jedoch stark zueinander versetzt, so dass die möglichen π,π -Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind. Die Cu-Cu-Abstände im jeweiligen Konformer von dpoeNphCu **29** betragen 9.268/8.260 Å für I und 9.107/9.319 Å für II.

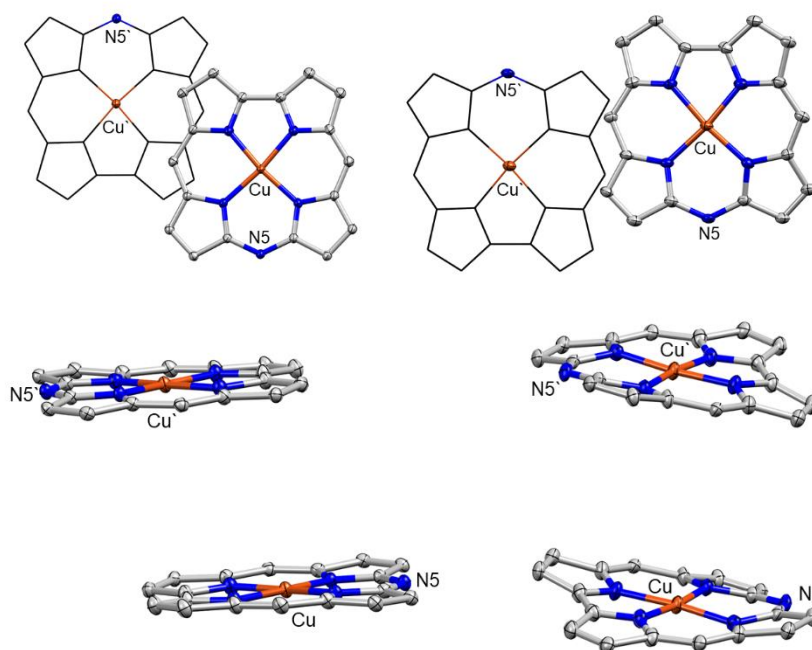


Abbildung 45: Die strukturbildende Dimereinheit des Kupferazacorrols dpoeNphCu **29** (Aufsicht, links: I, rechts: II) sowie deren Seitenansicht (links: I, rechts: II) (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Es ist auffällig, dass der Deformationsgrad des Corrolrückgrats im jeweiligen Konformer deutlich verschieden ist (Abb. 45, unten). Die Verzerrung beider Molekülgerüste ist mit Hilfe eines Konturplots in Abbildung 46 dargestellt und ist eindeutig mit einer sattelförmigen Konformation zu beschreiben. Während für das Konformer I die maximalen Auslenkungsparameter zwischen $+0.08 \text{ \AA}$ und -0.10 \AA ermittelt werden, weist das Grundgerüst des Konformers II eine deutlich stärkere Verzerrung auf. Die maximalen Auslenkungen liegen dort zwischen $+0.44 \text{ \AA}$ und -0.39 \AA .

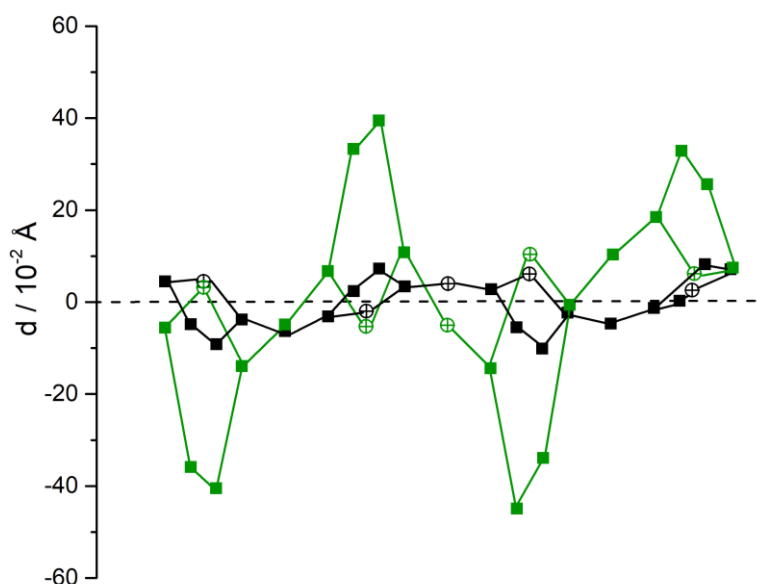


Abbildung 46: Vergleich der Konformationen anhand der graphischen Darstellung der Auslenkungsparameter d aus der mittleren Corrolebene der beiden Konformationsisomere **29** I (schwarz), II (grün) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Als Maß zur Abschätzung des Deformationsgrades bei *saddling* werden gemittelte Winkel für die Konformationsmode bestimmt. Diese Winkel werden aus den mittleren Ebenen der gegenüberliegenden C₄N(1-4)-Ringe ermittelt und ein daraus gebildeter Mittelwert zum Vergleich herangezogen.^[44] Die Beobachtung aus der Bestimmung von maximalen Auslenkungsparameter (Tab. 12) korreliert erwartungsgemäß mit den für beide Konformere ermittelten mittleren Winkel für den Sattel von 6.2(1)° für **29** I bzw. 16.4(1)° für **29** II.

Die intramolekularen Abstände und Bindungswinkel analoger Systeme sind in der nachfolgenden Tabelle gegenübergestellt. Zunächst ist auffällig, dass sich die intramolekularen Kenngrößen in beiden Konformeren des 10-Arylazacorrols **29** von denen des 10-Azacorrols dpoeNCu **78** unterscheiden. Die mittleren Cu-N-Bindungslängen sind in beiden Konformeren von **29** vergleichsweise ähnlich und sind um etwa 0.027 Å bzw. 0.03 Å länger als die von dpoeNCu **78**. Ähnliches Verhalten weisen die C9-N5-C11-Bindungswinkel auf, welche von dem des Kupferkomplexes **78** etwa um 7 ° abweichen. Überraschend sind die Diskrepanzen bei den Flächeninhalten der N₄-Kavitäten von **53**, die 0.17 Å² bzw. 0.19 Å² größer als in dem Komplex dpoeNCu **78**. Allerdings wird für das Konformer I ein ähnlicher C5-C15-Abstand wie für die Referenzverbindung **78** beobachtet. Die Unterschiede und Gemeinsamkeiten können möglicherweise auf die Packungseffekte, aber auch auf die Natur der

Verzerrung des Corrolgerüsts im jeweiligen Komplex zurückgeführt werden. Werden die Deformationen der Corrolgerüste untereinander verglichen, so stellt man fest, dass der Sattelwinkel für dpoeNCu **78** mit $30.3(2)^\circ$ etwa um einen Faktor 5 bzw. 2 größer als in dem zu vergleichenden Kupferkomplex dpoeNphCu **29** ist. *D. Sakow* findet mit Hilfe von Protonierungsstudien sowie dem Vergleich der kristallografischen Daten heraus, dass es sich bei dpoeNCu **78** um zwei Formen handelt, wobei eine bevorzugt auftritt. Die präferierte Form (Imin) beschreibt den trianionischen Charakter des Liganden.^[45] Für den Fall der Arylsubstitution in 10-Azacorrollderivaten ist per Definition keine Imin-Form möglich, und damit erwartet man für die mittleren C-N5-Bindungslängen einen Wert zwischen 1.47 Å (C-N-Einfachbindung) und 1.30 Å (C-N-Doppelbindung). Die Werte für die C-N5-Bindungslängen in dem Fall beider Konformere von **29** weichen mit 1.397(6) Å bzw. 1.395(2) Å nur geringfügig von dem Durchschnittswert (1.385 Å) ab und unterstreichen damit das Vorliegen des Amin-Typs.

Tabelle 12: Ausgewählte kristallografische Kenngrößen der 10-Heterocorrol-Kupferkomplexe **29**, **78**, **10**, **80**, **79**.^[45]

Verbindung	Cu-N ^a / Å	C5-C15 / Å	C-E ^b / Å	∠CEC / °	N ₄ -Kav. / Å ²
dpoeNphCu I (29)	1.904(4) 1.919(4)	6.705(6)	1.397(6)	128.6(2)	7.28
dpoeNphCu II (29) ^c	1.906(9) 1.914(6)	6.667(3)	1.395(2)	128.6(2)	7.26
dpoeNCu (78) ^[45]	1.879(3) 1.884(3)	6.710(4)	1.336(4)	122.0(2)	7.09
dpoeOCu (10) ^[45]	1.884(3) 1.895(3)	6.680(4)	1.358(4)	125.2(3)	7.12
dpoeSCu (80) ^[45]	1.922(3) 1.944(3)	6.763(6)	1.722(3)	108.9(2)	7.42
dpoeSeCu (79) ^[45]	1.932(2) 1.968(2)	6.784(3)	1.860(2)	104.2(1)	7.54

^a gemittelte Bindungslängen (Cu-N1, N4 bzw. Cu-N2, N3); ^b gemittelte Bindungslängen (C9-E bzw. C11-E, E: N, O, S, Se), ^c Unterschied zu der Kristallstruktur von dpoeNphCu **29** I basiert auf einem weiteren cokristallisierten Äquivalent von Dichlormethan.

Dagegen scheint die Einstufung der 10-Azacorrole in die Systematik der 10-Heterocorrolen plausibler durch den Vergleich mit den entsprechenden Kupferkomplexen aus der Serie der Gruppe-16-Homologen. Die Reihenfolge abnehmend für die Flächeninhalte der N₄-Kavitäten lässt sich wie folgt

zusammenstellen: $\text{dpoeSeCu} > \text{dpoeSCu} > \text{dpoeNphCu} > \text{dpoeOCu}$. Diese Aufstellung ist auf das Zusammenspiel des Deformationsgrades, sowie auf die Größe des jeweiligen Heteroatoms in 10-Position zurückzuführen. Bei dem Vergleich der C9-N5-C11-Bindungswinkel fällt der von **dpoeNphCu 29** als größter Wert ($128.6(2)^\circ$) auf. Diese Beobachtung kann möglicherweise mit Hilfe der repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem Phenylring in der 10-Position und den benachbarten Ethylgruppen erklärt werden. Die daraus resultierende sterische Hinderung an der Rotation des Phenylrings verursacht eine zusätzliche Ausweitung des C9-E-C11-Bindungswinkels. Die gemittelten C-N-Bindungslängen von **dpoeNphCu 29** sind um 0.037 \AA bzw. 0.039 \AA länger als in **dpoeOCu 10**, jedoch erwartungsgemäß sind sie um 0.325 \AA bzw. 0.327 \AA kürzer als in dem 10-Thiacorrolkomplex **80**. Diese Beobachtung kann mit der Atomgröße des jeweiligen Heteroatoms erklärt werden. Ähnlich verhalten sich die gemittelten Cu-N-Abstände. Dabei nimmt **dpoeNphCu 29** mit $1.904(4)/1.906(9) \text{ \AA}$ und $1.919(4)/1.914(6) \text{ \AA}$ einen Platz in der Reihenfolge zwischen dem 10-Oxacorrol **10** und dem 10-Thiacorrol **80** ein.

An dieser Stelle ist auch der Vergleich der Cu-N-Bindungslängen mit denen der Porphyrine in Hinblick auf die zusätzliche Störung im Grenzoritalbereich interessant. Abhängig von den Substituenten in den *meso*- und β -Positionen (Ethyl- bzw. Phenylgruppen) werden in Porphyrinen die Werte für die Bindungslängen von $1.977(2) \text{ \AA}$ bis $1.997(3) \text{ \AA}$ beobachtet.^{[82][83][84]} Diese sind damit um etwa $0.067 - 0.087 \text{ \AA}$ länger als die Cu-N-Bindungen der Verbindung **29 I/II**. Die Unterschiede in der Bindungssituation sollen sich erwartungsgemäß in den Lagen der Absorptionsbanden widerspiegeln. Dennoch trifft das nur bedingt zu. Beispielsweise beobachtet man für **oetppCu** (**oetpp**: Dianion des Octaethyltetraphenylporphyrins) die Lagen der Absorptionen bei 430, 568, 598 nm.^[85] Diese sind denen der 10-Azacorrole **29, 38, 39** (vgl. Tab. 11) vergleichsweise ähnlich. Begründen kann man dies mit der konformativen Situation des Kupferkomplexes **oetppCu**. Die Atomauslenkungen aus der mittleren Corrolgerüstebene, verursacht durch die gegenseitigen repulsiven Wechselwirkungen der Substituenten, erreichen Werte von $\pm 1.3 \text{ \AA}$. Daraus resultiert der dominierende Charakter der Substitution in **oetppCu**, der einen deutlich höheren Einfluss auf das aromatische π -System ausübt als die Bindung zum Kupferatom.

Von Kupfer(II)-d⁹-Systemen werden in der Regel keine Protonenspektren aufgenommen. Üblicherweise werden solche Verbindungen mit Hilfe der EPR-

Spektroskopie untersucht. Zur Beschreibung von EPR-Spektren eignen sich in erster Linie die effektiven g -Werte, die als Maß für die *Zeemann*-Aufspaltung des elektronischen Grundzustands durch das angelegte Magnetfeld dienen. Für das ungepaarte Elektron im Vakuum beträgt der g -Wert 2.00232, welches ein isotropes Spektrum liefert und zum Zweck der Referenzierung herangezogen wird.^[86] Das magnetische Moment und dementsprechend der effektive g -Wert des ungepaarten Elektrons in dem zu untersuchenden Komplex **29** kann zusätzlich sowohl mit dem Kupferkern (Hyperfeinwechselwirkung) als auch mit den benachbarten Stickstoffkernen (Superhyperfeinwechselwirkung) wechselwirken.

Von dem Komplex **29** wurde in Toluol bei Raumtemperatur ein EPR-Spektrum aufgenommen, welches gemittelt ein isotropes Spektrum zeigt. Gemäß der Kernspinmultiplizität ($2I+1$), wird für die stabilen ^{63}Cu - und ^{65}Cu -Isotope mit jeweils $I = 3/2$ eine Aufspaltung des Signals in ein Quartett beobachtet (Abb. 47, oben). Die Kopplungskonstanten ($A(\text{Cu})_{\text{iso}}$ und $A(\text{N})_{\text{iso}}$) und die effektive g -Werte können in erster Abschätzung direkt aus dem Spektrum abgelesen werden.

Für den betrachteten Komplex **29** liegt der abgelesene g_{iso} -Wert bei 2.073, welcher bei einer Gegenüberstellung mit den Werten der literaturbekannten Kupfer(II)-Porphyrinen (tppCu: $g_{\text{iso}} = 2.097$, tpp: Tetraphenylporphyrin; oepCu: $g_{\text{iso}} = 2.094$, oep: Octaethylporphyrin) um etwa 0.02 abweicht.^{[87][88]} Gleichzeitig sind sowohl die Hyperfeinkopplungskonstante $A(\text{Cu})_{\text{iso}}$ als auch die Superhyperfeinkopplungskonstante $A(\text{N})_{\text{iso}}$ in **29** um 0.94-1.39 mT bzw. um 0.69-0.74 mT größer. Diese Beobachtung bestätigt den kausalen Zusammenhang, der bereits in [45] ausführlich diskutiert wurde. Bei der Beschreibung geht es primär um den Zusammenhang zwischen der Größe des jeweiligen Makrozyklus und den hierfür ermittelten EPR-Parametern. Mit steigender Größe des Makrozyklus werden ein größerer g -Wert und kleinere Kopplungskonstanten zu den benachbarten Stickstoffatomen ermittelt.

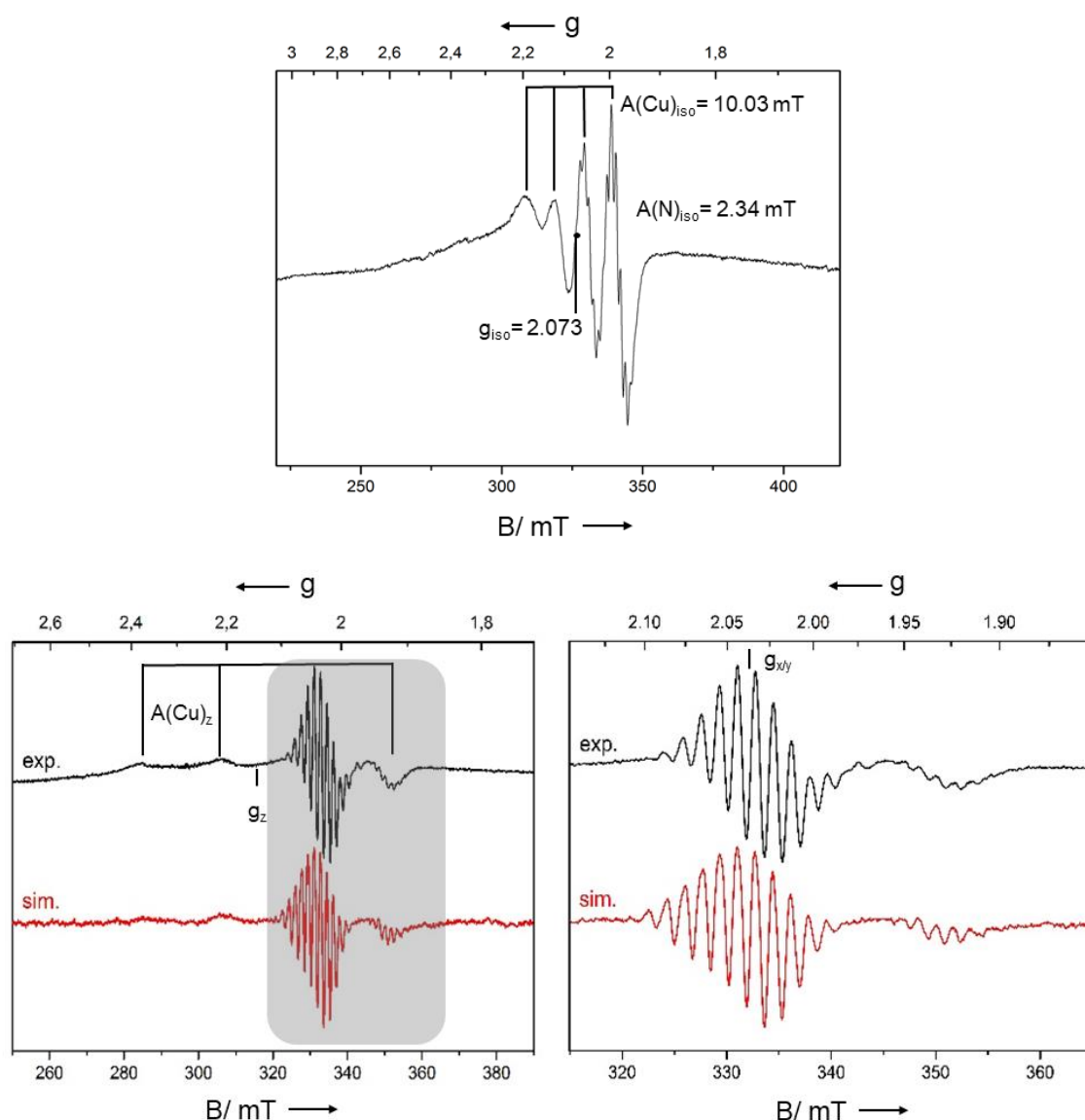


Abbildung 47: EPR-Spektren mit Veranschaulichung der g -Werte und der A -Kopplungskonstanten (Toluol, X-Band) von dpoeNphCu **29**: Übersichtsspektrum bei Raumtemperatur ohne Simulation (oben); Übersichtsspektrum (links unten) und vergrößerter Ausschnitt, (grau gekennzeichnete Messbereich, rechts unten) bei 66 K mit Simulation (unter Verwendung von „addnoise“-Funktion im *EasySpin*-Programm).

In Abbildung 47 ist das anisotrope Spektrum von dpoeNphCu **29** mit der dazu gehörigen Vergrößerung bei 66 K inklusive Simulation dargestellt. Im Gegensatz zu dem isotropen Spektrum werden erwartungsgemäß in dem Signal aus vier Signalsätzen neben den teilweise aufgelösten Hyperfeinstrukturen (Kopplung zu dem Kupferkern) zusätzlich die Superhyperfeinkopplungen $A(\text{N})_{x,y,z}$ zu den vier

Stickstoffatomen beobachtet. In der Tabelle 13 sind die der EPR-Simulation entnommenen Parameter für **29** den analogen Systemen gegenübergestellt.

Tabelle 13: Spezifischen EPR-Parameter (Toluol, 66-100 K) der Kupferkomplexe **10**, **29**, **80**, **79** mit der Angabe des Mittelwertes des jeweiligen Parameters.^[45]

Verbindung	T / K	g_x, g_y, g_z	$A(\text{Cu})_x, A(\text{Cu})_y,$ $A(\text{Cu})_z / \text{mT}$	$A(\text{N})_x, A(\text{N})_y, A(\text{N})_z /$ mT
dpoeOCu (10) ^a	100	2.023, 2.023, 2.115 Ø 2.053	3.29, 3.33, 23.00 Ø 9.87	1.84, 1.82, 1.43 Ø 1.70
dpoeNphCu (29) ^b	66	2.044, 2.044, 2.128 Ø 2.072	2.68, 2.68, 23.27 Ø 9.54	1.55, 1.78, 1.68 Ø 1.67
dpoeSCu (80) ^a	100	2.027, 2.027, 2.140 Ø 2.065	3.27, 3.61, 21.40 Ø 9.43	1.84, 1.75, 1.70 Ø 1.76
dpoeSeCu (79) ^a	100	2.033, 2.026, 2.153 Ø 2.071	3.25, 3.32, 20.50 Ø 9.03	1.81, 1.76, 1.73 Ø 1.76

^aQ-Frequenzband (ca. 34 GHz); ^bX-Frequenzband (ca. 9.4 GHz).

Folgt man der Überlegung, dass die g -Werte je nach der N_4 -Kavitätsgröße des Makrozyklus systematisch einer Tendenz folgen, so beschreibt diese die Zunahme der g -Werte abhängig von der steigenden N_4 -Kavität, aber auch von den längeren Cu-N-Bindungen. Diese Beobachtung resultiert aus dem Beitrag des Bahnmoments der ungepaarten Elektronen. Für den Fall des größten Brückenatoms Selen mit der größten N_4 -Kavität ist somit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im Raum am höchsten. Daher wird ein relativ hoher g -Wert beobachtet. Umgekehrt verhalten sich die Werte für die Hyperfeinwechselwirkung A , die auf Grund der größeren räumlichen Gegebenheiten bei 10-Selenacorrol **79** stark abnehmend.^[45]

Unter dem Aspekt der aufgestellten Tendenz stellt man erstaunlicherweise fest, dass der erwartete g -Wert für dpoeNphCu **29** nicht zwischen 2.065 und 2.053 liegt, was ausgehend von der N_4 -Kavität zu erwarten gewesen wäre, sondern dem g -Wert von dpoeSeCu **79** sehr nahe kommt. Diese Beobachtung ist sehr interessant, denn im Wesentlichen widerspricht diese der von Sakow aufgestellten Hypothese der Abhängigkeit der g -Werte von der Größe der N_4 -Kavität (dpoeOCu **10**: 7.12 Å², dpoeNphCu **29**: 7.26 Å², dpoeSCu **80**: 7.42 Å²). Dieselbe Situation spiegelt sich in den gemittelten Cu-N-Bindungslängen der unterschiedlichen Makrozyklen wieder (dpoeOCu **10**: 1.884(3)/1.895 Å, dpoeNphCu **29**: 1.904(4)/1.919(4) Å, dpoeSCu **80**: 1.922(3)/1.944(3) Å). Dieser Trend wird jedoch für die Hyperfeinwechselwirkungen

unter 10-Heterocorrolen mit dem Wert für die $A(\text{Cu})$ -Kopplungskonstante ($\text{dpoeNphCu } \mathbf{29}$: $A(\text{Cu}) = \varnothing 9.54 \text{ mT}$) bestätigt. Für die Superhyperfeinkopplungen $A(\text{N})_{x,y,z}$ bei 10-Heterocorrolen kann nach [45] keine plausible Systematik aufgestellt werden.

Insgesamt muss das Modell von *D. Sakow* erweitert werden, um die fehlgeschlagene Einordnung des Komplexes **29** in die Serie der 10-Heterocorrole zu erklären. Eine vorhergehende Analyse der Konformationsmoden im Kristall ließ bereits deutliche Unterschiede feststellen. Die Verformungen der Corrolgrundgerüste in den 10-Heterocorrolen der Gruppe-16-Homologen sind hauptsächlich mit der *ruffling*-Konformationsmode zu beschreiben, während in **29** die *saddling*-Mode sehr stark dominiert. Diese Erkenntnis lässt vermuten, dass außer den Cu-N-Bindungslängen auch die räumliche Anordnung der benachbarten Stickstoffatome eine Auswirkung auf den Bahnmomentbeitrag hat. Bedenklich ist an dieser Annahme der Fakt, dass es sich strenggenommen um Festkörperstrukturen handelt. Die EPR-Experimente wurden dagegen in gefrorenen Lösungen durchgeführt, wobei eine Kenntnis in die Konformation von gelöstem **29** unbekannt bleibt.

dpoeN4BrphCu 39

Von dem 10-Azacorrolerivat **39** wird im Rahmen der Erforschung der Kupferkomplexe ein Einkristall isoliert und röntgenkristallografisch untersucht. Im Gegensatz zu $\text{dpoeNphCu } \mathbf{29}$ kristallisiert $\text{dpoeN4BrphCu } \mathbf{39}$ orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbcn*. In Abbildung 48 ist die Molekülstruktur von **39** mit den nahezu orthogonal stehenden Phenylringen zum Grundgerüst dargestellt.

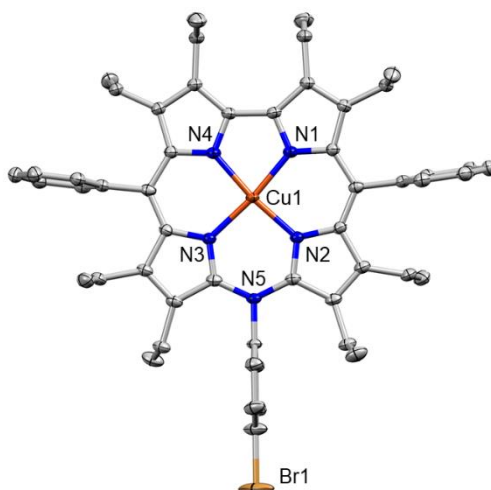


Abbildung 48: Molekülstruktur von dpoeN4BrphCu **39** (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten, sowie Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt).

Entlang der *a*-Achse ordnen sich die Moleküle zu Schichten, in denen die Moleküle innerhalb einer Schicht in eine Richtung ausgerichtet sind. Die jeweiligen Schichten sind versetzt parallel zueinander angeordnet (Abb. 49). In den benachbarten Schichten entlang der *a*-Achse orientieren sich die Moleküle entgegengesetzt.

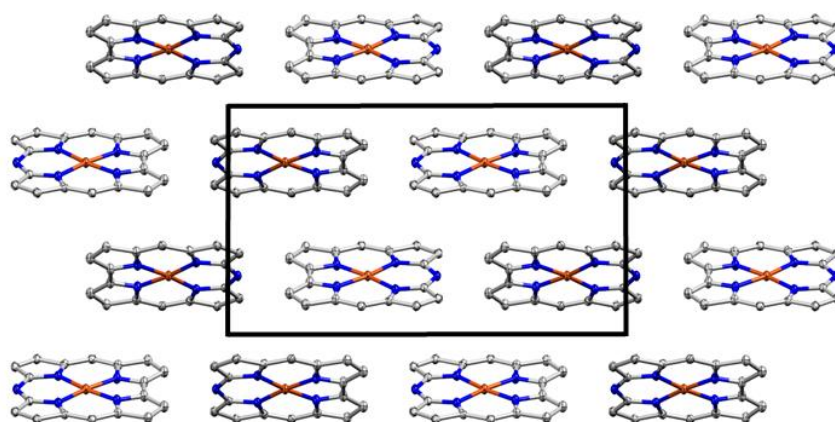


Abbildung 49: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeN4BrphCu **39** mit Blick entlang der *a*-Achse (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten, sowie Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt).

Die Änderung des Blickwinkels in Richtung der *b*-Achse zeigt Komplexe, deren Orientierung im Raum zu jeweils benachbarten Reihen unterschiedlich ist. Dadurch entsteht ein markantes Muster (sog. *herring bone pattern*). Die Reihen liegen in einem Winkel von 118.74 °C zueinander, wobei die Moleküle überraschenderweise für ein Kupfer-10-Azacorrol nahezu planar erscheinen.

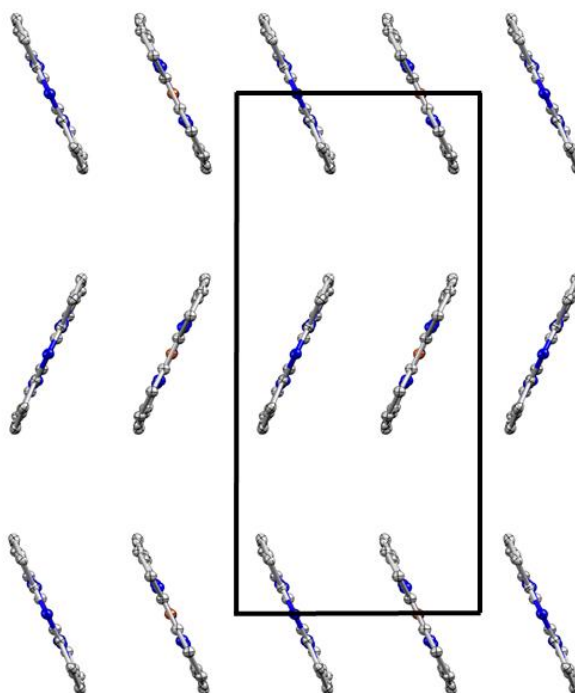


Abbildung 50: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeN4BrphCu **39** mit Blick entlang der b-Achse (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten, sowie Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt).

Eine interessante Beobachtung liefert der Vergleich der intramolekularen Abstände bzw. Winkel in den 10-Arylazacorrollderivaten. Die gemittelten Cu-N-Bindungsabstände in dpoeN4BrphCu **39** sind mit 1.904(3) Å und 1.916(1) Å den Bindungsabständen der Konformere **29** I/II sehr ähnlich. Diese Beobachtung trifft auch auf den C9-N5-C11-Bindungswinkel mit 128.9(2)° zu, der lediglich um 0.3° größer ist, als in dpoeNphCu **29**. Anhand der kristallografischen Daten für die 10-Azacorrolkupferkomplexe lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Planarität des Rückgrats und der C5-C15-Abstände erkennen. Für die langen C5-C15-Abstände wird ein deutlich höherer Grad an der Deformation ermittelt. Die daraus resultierende Reihenfolge für die abnehmende Verzerrung des Corrolgrundgerüsts sieht wie folgt aus: dpoeNCu **78** > dpoeNphCu **29** I > dpoeNphCu **29** II \geq dpoeN4BrphCu **39**. Umgekehrte Reihenfolge wird für die gemittelten C-N5-Bindungslängen beobachtet. Allerdings muss an dieser Stelle ergänzt werden, dass die gemittelten C-N5-Bindungslängen in dpoeNCu **78** im Vergleich zu den restlichen 10-Azacorrolen einen Doppelbindungscharakter ausweisen. Für die 10-Arylazacorrollderivate werden nahezu identische Flächeninhalte für die N₄-Kavität (7.26-7.28 Å²) bestimmt.

Die detaillierte Betrachtung der intermolekularen Abstände soll einen tieferen Einblick über die Interaktionen im Kristall verschaffen. Die Moleküle innerhalb einer Reihe liegen in einem Abstand von 4.701 Å und deuten daher auf mögliche attraktive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einer Schicht hin. Diese können sowohl auf π,π -Wechselwirkungen als auch auf die Interaktion zwischen dem Zentralatom und dem jeweiligen Heteroatom in 10-Position des benachbarten Moleküls zurückgeführt werden. Die Darstellung einer strukturbildenden Dimereinheit von **39** in Abbildung 51 (links, Aufsicht) soll die möglichen attraktiven Wechselwirkungen veranschaulichen.

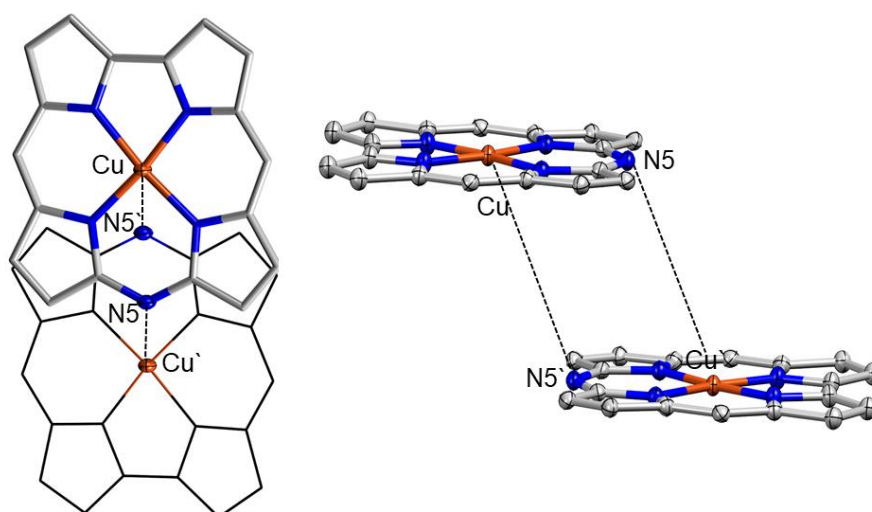


Abbildung 51: Die strukturbildende Dimereinheit des Kupferazacorrols dpoeN4BrphCu **39**, Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Es ist jedoch mit Hilfe der Seitenansicht (Abb. 51, rechts) entlang zweier benachbarter Molekülgerüste zu erkennen, dass die Moleküle im Kristall sehr stark zueinander versetzt sind und die intermolekularen Abstände sehr groß erscheinen. Die möglichen attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen sind höchstwahrscheinlich nur gering. Es existiert ein Modell zur Beschreibung solcher intermolekularen Interaktionen, das von *Lee* und *Scheidt* entwickelt wurde.^[89,90] Im Wesentlichen kommt die Theorie durch drei geometrische Parameter zu tragen (Abb. 52). Diese beschreiben zum einen den Abstand der Mittelpunkte zweier N_4 -Flächen (sog. Ct-Ct-Abstand) und zum anderen den ermittelten Abstand zwischen den N_4 -Flächencentren (MPS). Die charakteristischen MPS-Werte für Porphyrinoide liegen zwischen 3.2 und 3.8 Å. Mit der Größe der lateralen Verschiebung („*lateral shift*“, LS) als Resultat aus dem Zusammenspiel der beiden anderen Größen können die intramolekularen

Wechselwirkungen in stark (ca. 1.5 Å), mittel (ca. 3.5 Å) und schwach (> 5 Å) unterschieden werden.^[45]

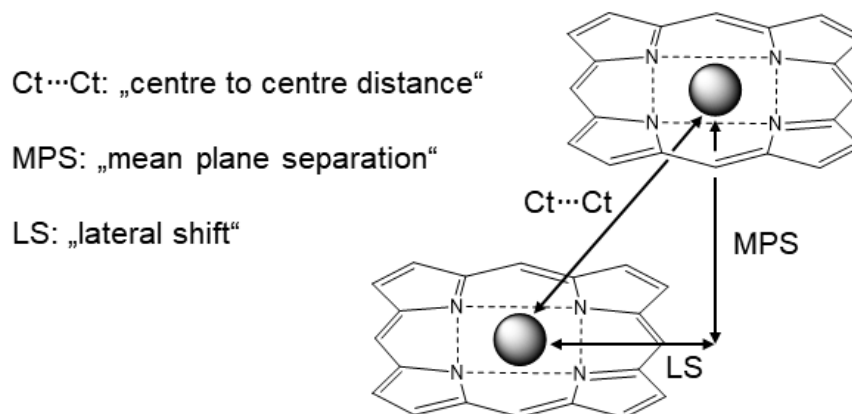


Abbildung 52: Visualisierung der geometrischen Parametern nach *Scheidt* und *Lee* zur Beschreibung von π,π -Wechselwirkungen in Porphyrinen.^[90,89]

Bei der Ermittlung der möglichen Interaktionen in dpoeN4BrphCu **39** werden als Referenz 10-Thia- bzw. 10-Selenacorrolkomplexe mit sehr ausgeprägtem Charakter für π,π -Wechselwirkungen bzw. sehr starken attraktiven Metall-Schwefel/Selen-Interaktionen hinzugezogen.^[45,59] Bei der Betrachtung der ausgewählten Strukturparameter ist auffällig, dass alle Werte für den 10-Arylazacorrol-Kupferkomplex **39** um ca. einen Faktor 2 größer sind als in den zu vergleichenden Systemen. Das bestätigt wiederum die Vermutung von nur sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen innerhalb einer Reihe, da der MPS-Wert deutlich außerhalb des angegebenen Bereichs für π,π -Wechselwirkungen liegt.

Tabelle 14: Ausgewählte geometrische Parameter zur Beschreibung von attraktiven Wechselwirkungen in Kupfer- und Nickelkomplexen.^[45,59]

	dpoeN4BrphCu (39)	dpoeSCu (80) ^{[45]c}	dpoeSeCu (79) ^{[45]c}	dpoeSNi (81) ^[59]	dpoeSeNi (82) ^[59]
M-M' / Å ^a	7.577	4.549(2)	4.6383(5)	4.582	4.680
M-E / Å ^b	5.719	3.230(2)	3.2055(4)	3.276	3.262
Ct-Ct / Å	7.634	4.667(2)	4.7459(2)	4.693	4.799
MPS / Å	4.766	3.333	3.092	3.659	3.748
LS / Å	5.963	3.260	3.60	2.939	2.965

^aAbstand zwischen zwei benachbarten Metallzentren. ^bAbstand zwischen einem Metallzentrum und dem dazugehörigen Heteroatom in der 10-Position des Nachbarmoleküls. ^cEs wurde statt der N₄-Fläche die mittlere C₁₈N₄E-Ebene (E: S, Se) verwendet.

Der Konturplot des Grundgerüsts von **39** in der Abbildung 53 verdeutlicht die erste Beobachtung. Hierbei handelt es sich um ein beinahe planares Corrolgerüst mit einem eindeutig erkennbaren *saddling*. Wie bereits diskutiert, wird in porphyrinoiden Kupferkomplexen mit vollständiger Substitution eine deutlich stärkere Verzerrung des Grundgerüsts erwartet.^[83] Die Zusammenfassung definierter Parameter zur Auslenkung bezüglich der mittleren C₁₈N₅-Gerüstebene von ausgewählten Kupfer-10-Heterocorrolen ist in Tabelle 15 gezeigt. Zunächst ist zu erkennen, dass das kleinere Stickstoffatom in der 10-Position offensichtlich nahezu in allen Verbindungen in der C₁₈N₅-Corrolebene liegt.

Tabelle 15: Ausgewählte Auslenkungsparameter zur mittleren C₁₈N₅-Gerüstebene von Kupfer(II)-10-Heterocorrolkomplexen **78**, **29**, **39**, **80**, **79** (+ bzw. - ist lediglich das Vorzeichen in Bezug auf die C₁₈N₅-Ebene)

Verbindung	dpoeNCu (78) ^[45]	dpoeNphCu ^a (29)	dpoeN4BrphCu (39)	dpoeSCu (80) ^[45]	dpoeSeCu (79) ^[45]
max. Auslenkung / Å	+0.48-0.48	+0.08-0.10 +0.44-0.39	+0.08-0.08	+0.47-0.27	+0.18-0.24
E(N,S,Se)- C ₁₈ N ₅ / Å	0.00	+0.04/ +0.05	0.00	+0.47	+0.16

^aWerte für beide Konformationsisomere sind angegeben.

Bei weiterer Betrachtung der Auslenkungsparameter ist interessant zu erkennen, dass die Deformation des Grundgerüsts in dpoeNphCu **29** I der von dem halogenierten Komplex **39** sehr ähnlich ist. Sie nimmt die Werte zwischen etwa +0.1 Å bis -0.1 Å (vgl. Abb. 46) an. Ein maximales Maß an Deformation des Corrolgerüsts wird dem

unsubstituierten 10-Azacorrol **78** mit den Auslenkungen von etwa $+0.5 \text{ \AA}$ bis -0.5 \AA zugeordnet.

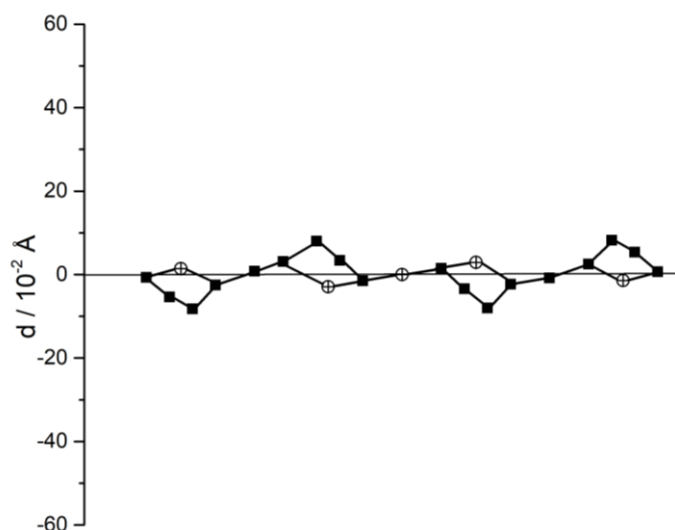


Abbildung 53: Auslenkung $d / 10^{-2} \text{ \AA}$ der Gerüst-atome aus der mittleren $C_{18}N_5$ -Ebene von dpoeN4BrphCu **39** (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Wie bereits erwähnt ist die Satteldeformation ein sehr charakteristisches Merkmal für die Kupfercorrole.^[91] Die in der Tabelle 16 zusammengefassten Parameter spiegeln nur die lokale Situation im jeweiligen Grundgerüst wieder und sind somit unzureichend. Daher werden zum Zweck der Beurteilung über die Verzerrung des Corrolgrundgerüsts analog zu dpoeNphCu **29** die Winkel für das *saddling* bestimmt. Der kleinste Winkel von $4.8(4)^\circ$ wird für dpoeN4BrphCu **39** ermittelt. Erwartungsgemäß beträgt der mittlere Winkel für den Sattel für dpoeNCu **78** $30.3(2)^\circ$. Der theoretisch berechnete Wert für den Sattelwinkel für ein Cu(III)-Corrol ist dem ermittelten von **78** recht ähnlich (29.2°).^[44] Insgesamt ist es sehr interessant zu sehen, dass die mittleren Winkel für den Sattel in 10-Azacorrolen Werte zwischen 4.8° bis 30.9° annehmen. Diese Unterschiede beruhen mit großer Wahrscheinlichkeit auf Packungseffekten. Dieser Erklärungsansatz liefert jedoch keine zufriedenstellende Antwort auf die Frage nach einem möglichen Cu(III)-Ion im Fall von dpoeNCu **78**. Die Gegenüberstellung der gemittelten Cu-N-Bindungslängen in 10-Azacorrolen (Tab. 16) liefert keine aussagekräftige Information über den Oxidationszustand, da die gemittelten Bindungslängen alle recht ähnlich sind.

Tabelle 16: Gemittelte Cu-N-Bindungslängen in 10-Azacorrolen.

Verbindung	dpoeNCu (78) ^[45]	dpoeNphCu (29) I	dpoeNphCu (29) II	dpoeN4BrphCu (39)
Cu-N1/N4 / Å	1.879(3)	1.904(4)	1.907(1)	1.904(3)
Cu-N2/N3 / Å	1.884(3)	1.919(4)	1.914(6)	1.916(1)

Der Vollständigkeit halber werden die Winkel als Maß für den Deformationsgrad von 10-Arylazacorrolen mit weiteren publizierten Kupferkomplexen in Relation gesetzt. In dem an zehn der elf äußeren Positionen substituierten Kupfer-Corrolkomplex dpoeCu **83**^[44] beträgt der gemittelte Winkel für *saddling* 14.3(2)°. Für die Kupferkomplexe der homologen Reihe der Gruppe-XVI-Heterocorrole werden für dpoeOCu **10** 7.2(1)°, für dpoeSCu **80** 15.2(8)° und für dpoeSeCu **79** 8.3(1)° ermittelt.^[44,45] Anhand der vorliegenden Werte ergibt sich kein erkennbarer Trend zum Deformationsgrad unter den 10-Heterocorrolen. Interessant sind die Winkel für die Satteldeformation von dpoeNphCu **29** II und vom 10-Thiacorrolkomplex **80**, die sich mit einer Diskrepanz von 1.2° untereinander deutlich von den restlichen Winkeln aus der Serie unterscheiden (Tab. 17).

Tabelle 17: Die Torsionswinkel χ , ψ und ψ' von Kupfer-10-Heterocorrolen **29**, **39**, **78**, **10**, **80**, **79**.^[45]

Verbindung	χ /°	ψ /°	ψ' /°
dpoeNphCu I (29)	10.13	6.56	2.77
dpoeNphCu II (29)	29.57	4.45	4.83
dpoeN4BrphCu (39)	10.96	1.19	1.19
dpoeNCu (78) ^[45]	33.88	5.02	5.02
dpoeOCu (10) ^[45]	2.08	3.40	12.30
dpoeSCu (80) ^[45]	0.30	0.82	10.51
dpoeSeCu (79) ^[45]	1.68	0.62	11.08

Für eine Untersuchung von dpoeN4BrphCu **39** in Lösung wird ein EPR-Spektrum im X-Band in Toluol bei 60 K aufgenommen (Abb. 54). Das Hauptsignal ist typisch für ein Cu(II)-Ion mit $I = 3/2$ und zeigt das erwartete Quartett. Zusätzlich findet sich überlagert die Superhyperfinekopplung mit den vier Stickstoffkernen. (Abb. 54, rechts). Die

Simulation des Spektrums ergibt ähnliche effektive g -Werte, Hyperfeinkopplungen $A(\text{Cu})_{x,y,z}$, sowie Superhyperfeinkopplungen $A(\text{N})_{x,y,z}$ wie für den Fall des Kupferkomplexes **29**. Zum Zweck der besseren Übersicht folgt eine zusammenfassende Diskussion der EPR-Ergebnisse aus der Serie von Kupfer(II)-10-Arylazacorrollderivaten später.

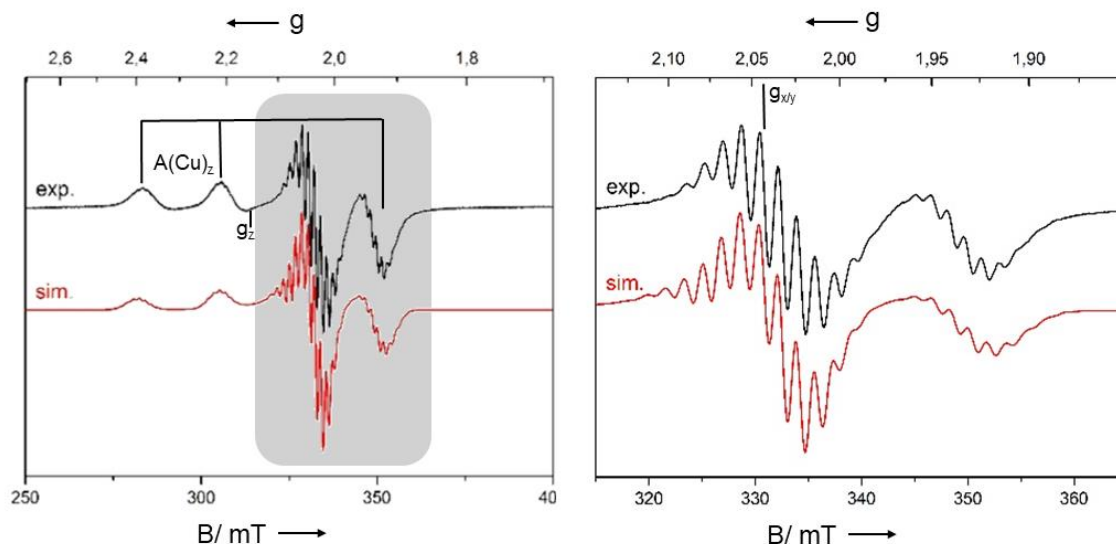


Abbildung 54: EPR-Spektrum mit Simulation und Veranschaulichung der g -Werte bzw. der A-Kopplungskonstanten (X-Band, Toluol, 60 K) von dpoeN4BrphCu **39**. Übersichtsspektrum (links), vergrößerter Ausschnitt (rechts, grau gekennzeichnete Messbereich).

dpoeN3BrphCu **38**

Analog zu dpoeNphCu **29** werden für **38** Einkristalle isoliert und vermessen. Die Kristallstrukturlösung aus den Rohdaten gibt zwar die Konnektivität im zu untersuchendem Molekül wieder, auf Grund des schlechten Datensatzes ist jedoch keine zufriedenstellende Verfeinerung möglich. Nach mehreren erfolglosen Versuchen mit unterschiedlichen Lösungsmittelkombinationen werden keine weiteren röntgenkristallografischen Untersuchungen an der Substanz vorgenommen. Mit der Kombination aus spektroskopischen Methoden (UV/Vis und ESI) wird der bromierte Kupfer(II)-Komplex **38** trotzdem charakterisiert (Abb. 55, Abb. 41)

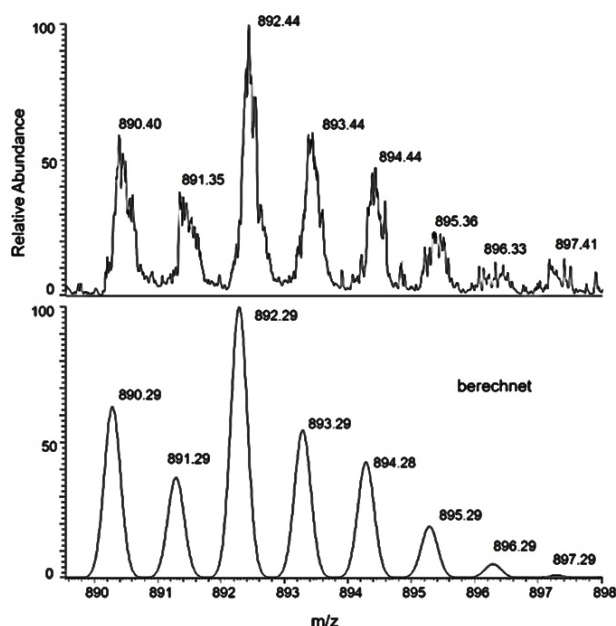


Abbildung 55: Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster ($C_{52}H_{54}BrCuN_5^+$) von dpoeN3BrphCu **38**. Der Komplex **38** wird im X-Band bei 62 K in Toluol gemessen. In Abbildung 56 ist das EPR-Spektrum von **38** mit einem zur besseren Übersicht veranschaulichten Ausschnitt präsentiert. Das EPR-Spektrum von dpoeN3BrphCu **38** erweist sich erwartungsgemäß vergleichbar zu den Spektren der analogen 10-Azacorrolkomplexe **29** und **39**.

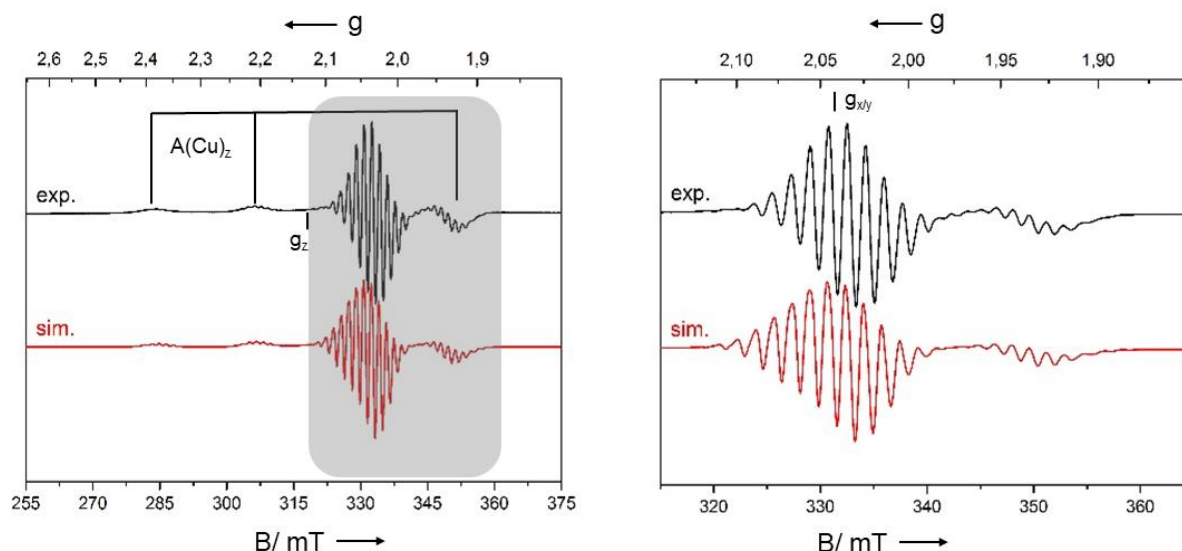


Abbildung 56: EPR-Spektrum mit Simulation inklusive Veranschaulichung der g -Werte bzw. der A -Kopplungskonstanten veranschaulicht (X-Band, Toluol, 62 K) von dpoeN3BrphCu **38**. Übersichtsspektrum (links), vergrößerter Ausschnitt (rechts, grau gekennzeichnete Messbereich).

Ein eventueller Einfluss der Arylsubstitution der Kupfer-10-Arylazacorrollderivate zeigt beim Vergleich der Festkörperstrukturen kein eindeutiges Bild. In Tabelle 18 sind

daher zum Vergleich g -Werte, sowie Kopplungskonstanten der drei Derivate gegenübergestellt.

Tabelle 18: Spezifische EPR-Parameter (X-Band, Toluol, 60-66 K) der 10-Arylazacorrol-Kupferkomplexe **29**, **38**, **39** mit der Angabe des Mittelwertes des jeweiligen Parameters.

Verbindung	T / K	g_x, g_y, g_z	$A(\text{Cu})_x, A(\text{Cu})_y,$ $A(\text{Cu})_z$ / mT	$A(\text{N})_x, A(\text{N})_y, A(\text{N})_z$ / mT
dpoeNphCu 29	66	2.044, 2.044, 2.128 Ø 2.072	2.68, 2.68, 23.27 Ø 9.54	1.55, 1.78, 1.68 Ø 1.67
dpoeN4BrphCu 39	60	2.046, 2.046, 2.134 Ø 2.075	2.96, 2.69, 24.26 Ø 9.97	1.55, 1.75, 1.75 Ø 1.68
dpoeN3BrphCu 38	62	2.046, 2.046, 2.130 Ø 2.074	2.68, 2.68, 23.19 Ø 9.51	1.55, 1.78, 1.68 Ø 1.67

Auch hier zeigt sich, dass die Arylsubstitution eher von sekundärer Natur ist und nur einen kleinen Einfluss auf die elektronische Struktur besitzt, da die Abweichungen unter den einzelnen g -Werten verschwindend gering sind (0.001 bzw. 0.003) (Tab. 18). Ähnlich verhalten sich die jeweiligen Kopplungskonstanten mit Ausnahme der gemittelten Hyperfeinwechselwirkungen von dpoeN4BrphCu **39** ($A(\text{Cu})_{x,y,z} = \text{Ø } 9.97$ mT). Dieser weicht um 0.43 mT von **29** bzw. um 0.46 mT von **38** ab.

3.2.2 10-Arylazacorrol-Komplexe mit Metallen der Gruppe X

Bei der Untersuchung der Nickel- **48**, Palladium- **63** und Platinkomplexe **64** mittels UV/Vis-Spektroskopie werden drei recht unterschiedliche Spektren erhalten, wobei die Hauptabsorptionsbanden sehr ähnlich (401-404 nm) und charakteristisch für porphyrinoide Systeme sind (Abb. 57).

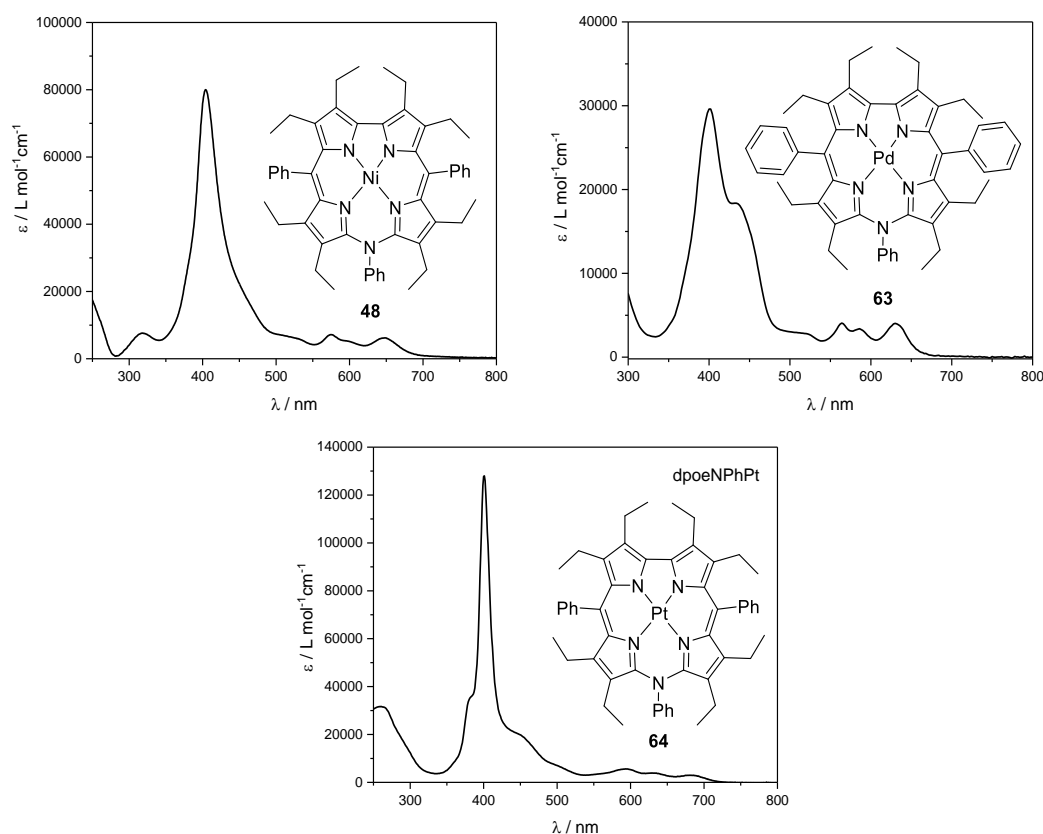


Abbildung 57: UV/Vis-Spektren (CH_2Cl_2) der 10-Azacorrolkomplexe **48**, **63**, **64** mit Metallen der Gruppe 10.

Die vorhandenen Unterschiede spiegeln sich sowohl in der Breite der Signale als auch durch weitere Anregungen in Form zusätzlicher Schultern um die Hauptabsorption wieder. Der Q-Bandenbereich erstreckt sich von 539 bis 725 nm mit geringen Abweichungen bei allen drei Komplexen. Während das Absorptionsmaximum für dpoeNphNi **48** bzw. dpoeNphPd **63** von der Spitze hin zum Fuß des Signals stark zunimmt, bleibt das Maximum für dpoeNphPt **64** sehr schmal und scharf. Eine Schulter bei 432 nm beim Palladiumkomplex **63** ist extrem stark. Dieses Merkmal beobachtete

Shinokubo auch bei dem dmesNbnPd-Komplex **84**. Seinen DFT-Berechnungen zufolge werden zwei intensive Banden von **84** bei 393 und 447 nm den Übergängen von HOMO-1 zu LUMO bzw. von HOMO-3 zu LUMO zugeordnet (Abb. 58, rechts). Die geringe Symmetrie von 10-Azacorrolen leistet einen höheren Beitrag zum HOMO-3-LUMO-Übergang bei den Soret- bzw. Q-Banden. Tatsächlich erfährt das HOMO-3 einen signifikanten Beitrag von den d-Orbitalen des Zentralatoms zu den π -Orbitalen des Liganden. Folglich können diese Übergänge für die breiten aber auch zusätzlichen Absorptionen im optischen Spektrum sorgen.^[21]

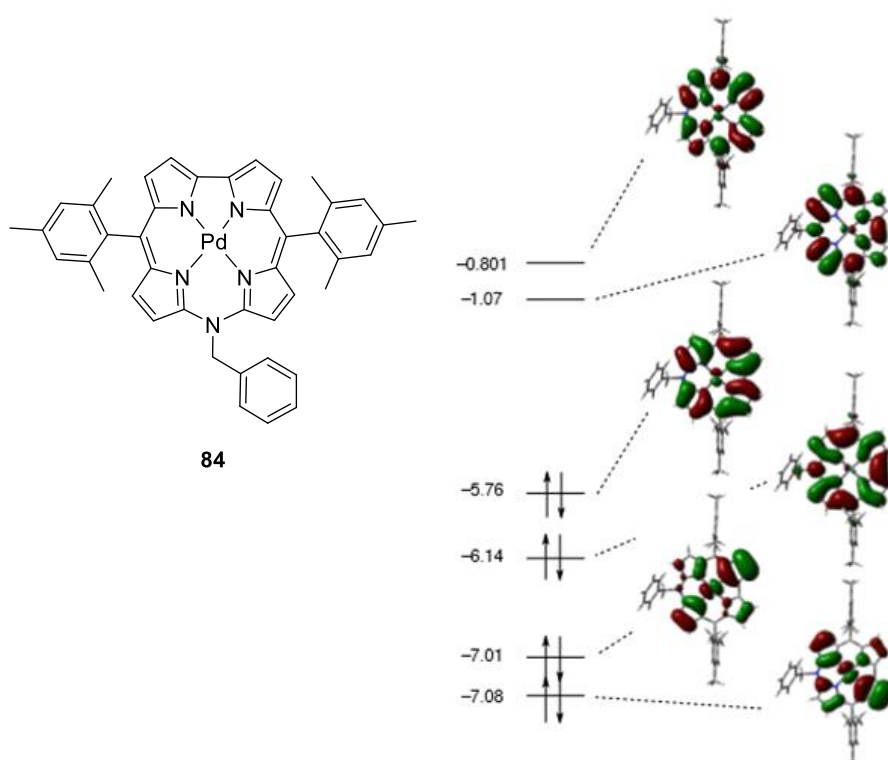


Abbildung 58: Molekülstruktur von dmesNbnPd **84** (links), sowie Berechnungen der Molekülorbitale nach der DFT-Methode CAM-B3LYP / 6-31G + LanL2DZ.^[21]

Anhand des Vergleichs der ϵ -Koeffizienten ist es ersichtlich, dass der Platinkomplex **64** für die Hauptabsorptionsbande eine deutlich geringere Anregungsenergie aufweist als die zu vergleichenden Nickel- **48** bzw. Palladiumkomplexe **63** (Tab. 19). Wie bereits nach dem Vier-Orbital-Modell bekannt ist, wirkt sich der Einbau eines Metalls in den Makrozyklus als eine weitere Störung im Grenzoritalbereich aus. Daher ist es interessant die aromatische Situation in den Komplexen **48**, **63**, **64** anhand der relativen Intensitätsverhältnisse der Soret- zu Q-Banden zu untersuchen.

Tabelle 19: Vergleich ausgewählter Absorptionsbanden von 10-Arylazacorrolkomplexe **48**, **63**, **64** (CH₂Cl₂).

Verbindung	dpoeNphNi (48)	dpoeNphPd (63)	dpoeNphPt (64)
λ_{SB} (nm) ^a / ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	404 (80000)	402 (29600)	401 (128000)
λ_{QBmax} (nm) ^b / ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	573 (6700)	564 (3300) ^c	595 (5800)
ϵ_{SB} / ϵ_{QBmax}	11.9	8.9	22

^aBezeichnet die Lage der Hauptabsorptionsbande (SB: Soret-Bande); ^b Lage für die ausgewählte Bande mit der minimalen Anregungsenergie (QB: Q-Bande); ^c Die tatsächliche Bande mit minimaler Anregungsenergie liegt bei 630 nm (4000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Bande bei 564 nm betrachtet.

Aus dem Vergleich der ϵ -Koeffizienten der jeweiligen Hauptabsorption wird die Reihenfolge für die Aromatizität der Komplexe abnehmend für Metalle Pt > Ni > Pd aufgestellt. Der Vergleich der optischen Spektren der β -freien Nickel(II)-10-Azacorrole mit der unterschiedlichen *N*-Substitution (N-H; N-Bn; N-Ac)^[22] mit dem des dpoeNphNi-Komplexes **48** zeigt sehr starke Ähnlichkeit sowohl bei der Verschiebung der Absorptionen (für die β -freien Nickel(II)-10-Azacorrole: Soret-Banden: 391-395 nm, ausgewählte Q-Banden: 560-564 nm), als auch die dazugehörigen Absorptionskoeffizienten 75.000-89.000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ sowie 8.000 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Dies zeigt, dass zumindest das Feintuning mit den Ethylgruppen in der Peripherie in 10-Azacorrolen bei den elektronischen Übergängen im aromatischen 18- π -System nur eine sehr geringe Rolle spielt.

Die diamagnetischen 10-Phenylazacorrol-Komplexe **48**, **63**, **64** werden mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es ist davon auszugehen, dass sich nach dem Einbau des jeweiligen Metalls die Symmetrie nicht verändert, lediglich die Lagen der Resonanzen werden verschoben. Diese Annahme bestätigen die in Abbildung 59 dargestellten Protonenresonanzen der Komplexe **48**, **63**, **64**, die analog zum freien Liganden **53** jeweils vier NMR-Signale für die Methylprotonen (δ = 0.7-1.6 ppm) aufweisen. Aufgrund starker chemischer und magnetischer Ähnlichkeit kommt es jedoch in den Metallkomplexen zur Überlappung der beiden mittleren Signale für die Methylenprotonen (δ = 1.9-3.6 ppm).

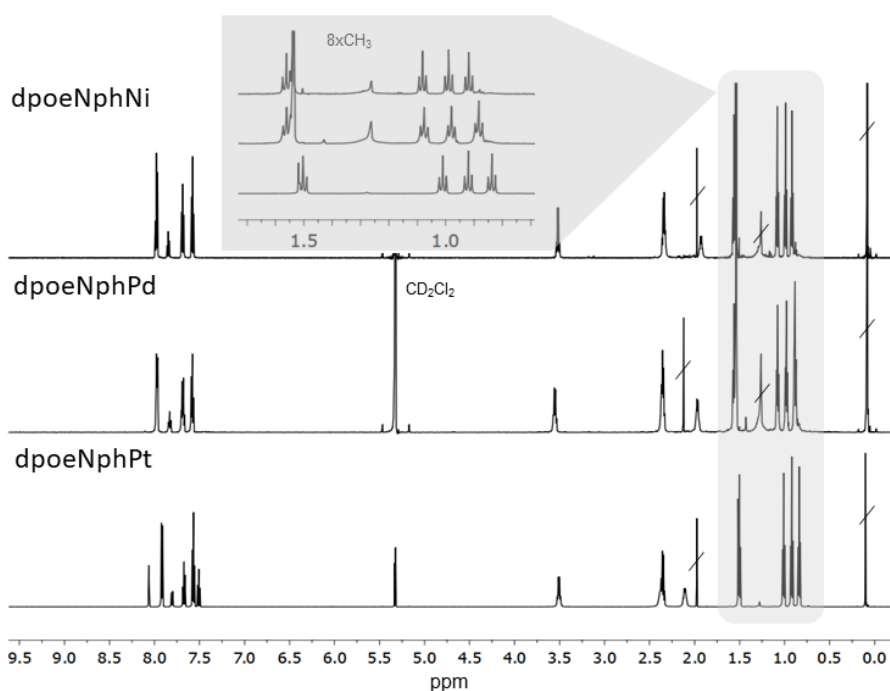


Abbildung 59: ^1H -NMR-Spektren der 10-Arylazacorrol-Nickel (II)- **48**, Palladium (II)- **63** und Platin(II)-komplexe **64** (CD_2Cl_2 , 600 MHz, RT).

Der Vergleich der Verschiebungen von ausgewählten ^1H -NMR-Resonanzen zeigt, dass die am stärksten zum Tieffeld verschobenen Methylprotonen in den Komplexen untereinander recht ähnlich sind und sich um 0.12 ppm bzw. 0.19 ppm von denen des freien Liganden **53** unterscheiden (Tab. 20). Ähnliches Verhalten wird bei den Verschiebungen der am stärksten verschobenen Methylenprotonen beobachtet, hier reichen die Unterschiede bis hin zu 0.26 ppm.

Tabelle 20: ^1H -NMR-Resonanzen für die am stärksten zum Tieffeld verschobenen Methylenprotonen sowie Methylprotonen in **53**, **48**, **63**, **64**.

Verbindung	dpoeNphH ₂ (53)	dpoeNphNi (48)	dpoeNphPd (63)	dpoeNphPt (64)
$\delta(-\text{CH}_3)$ / ppm	1.37	1.49	1.56	1.56
$\delta(-\text{CH}_2-)$ / ppm	3.29	3.49	3.55	3.52

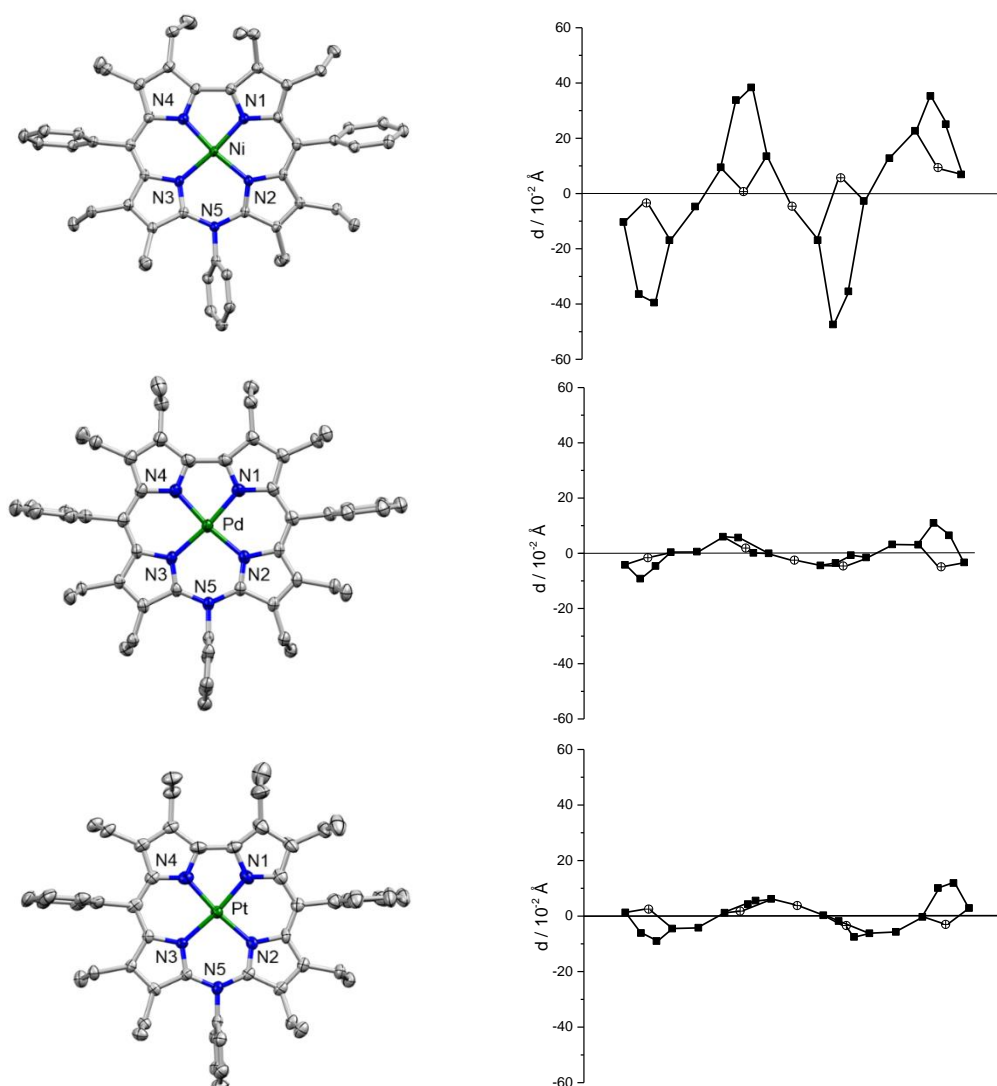


Abbildung 60: Molekülstrukturen der 10-Aryl-azakomplexe der Gruppe 10 (links); dpoeNphNi **48**, dpoeNphPd **63** (das kokristallisierte 1.0 Äquivalent von Chloroform wird zur besseren Übersicht nicht dargestellt; dpoeNphPt **64** (das kokristallisierte 1.0 Äquivalent von Dichlormethan in **63** wird zur besseren Übersicht nicht dargestellt). (die dargestellten Ellipsoide in alle Molekülstrukturen umfassen 50% der Elektronendichte), sowie dazugehörigen Auslenkungen $d / 10^{-2} \text{ \AA}$ der Gerüst-atome aus der mittleren $C_{18}N_5$ -Ebene (rechts) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Nach der Betrachtung der 10-Phenylazacorrol-Komplexe **48**, **63**, **64** in Lösung soll anhand kristallografischer Daten der unterschiedliche Einfluss der Metalle aus der Gruppe X in den Festkörperstrukturen untersucht werden. Die Komplexe kristallisieren *triklin* in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit verschiedenen Kokristallisaten ($CHCl_3$, CH_2Cl_2) (s. Abb. 60). In der Kristallstruktur von dpoeNphNi **48** wurde ein sehr stark fehlgeordnetes

Lösungsmittel gefunden. Die restliche Elektronendichte wurde mit Hilfe der Funktion SQUEEZE des Programms *PLATON* beschrieben. Die Verfeinerung wurde gegen die daraus resultierende *hkl*-Datei durchgeführt.

In der Aufsicht ist nicht zu entnehmen, welchen Einfluss auf die mögliche Deformation des Corrolgrundgerüsts unterschiedliche Ionenradien der Metalle bzw. Packungseffekte im Kristall ausüben. Zunächst wird erwartet, dass durch ein größeres Zentralatom in der N₄-Kavität eine größere Auslenkung der Pyrroleinheiten im Makrozyklus verursacht wird. Die Erkenntnis aus der Abbildung 60 (rechts), die die Auslenkung der Gerüstatome aus der mittleren C₁₈N₅-Ebene darstellt, zeigt jedoch ein unerwartetes anderes Bild. Grundsätzlich zeigt die Konformationsanalyse für jede Molekülstruktur einen dominierenden Sattel. Während die Gerüstatome im dpoeNphPd **63** bzw. dpoeNphPt **64** eine Varianz im Bereich ± 0.1 Å wiedergeben und damit nahezu planare Moleküle beschreiben, weisen die Auslenkungen derselben Atome im dpoeNphNi **48** mit max. ± 0.5 Å ein durchaus signifikantes *saddling* auf. Diese Beobachtung steht nicht im Einklang der oben beschriebenen Annahme der Abhängigkeit der Ionenradien des eingebauten Metalls und damit zusammenhängenden Distorsionen am Corrolgrundgerüst. Möglicherweise dominieren die Packungseffekte im Kristall stark, die eine zunehmende trapezförmige Verzerrung der N₄-Kavität in **48** begünstigen. Eine weitere tiefgehende Untersuchung der Konformation zeigt ebenso ein bemerkenswertes Verhalten des Zentralatoms in Komplexen **48**, **63**, **64** bezüglich der Auslenkung aus der N₄-Gerüstebene. Erwartungsgemäß soll das Nickel(II)-Ion mit einem Ionenradius von 69 pm die kleinste Auslenkung verursachen. Allerdings nehmen die Auslenkungen des Metallzentrums in der Reihenfolge Ni (0.011 Å) > Pd (0.003 Å) > Pt (0.001 Å) ab.^[92] Diese Beobachtung spiegelt neben dem *saddling* ein sehr schwaches *doming* wieder. Während die dominierende Konformation in 10-Arylazacorrol- bzw. 10-Oxacorrolkomplexen mit *saddling* zu beschreiben ist, ist bei analogen Systemen mit Schwefel bzw. Selen eine *ruffling*-Konformation prägend.^[45,59] Der Vergleich von ausgewählten Torsionswinkeln in 10-Phenylazakomplexen (Tab. 21) liefert erwartungsgemäß sehr ähnliche Werte für dpoeNphPd **63** bzw. dpoeNphPt **64** und auffällige Abweichungen lediglich bei dem Torsionswinkel χ , welcher um den Faktor 4 bzw. 5 bei dpoeNphNi **48** größer ist.

Tabelle 21: Die Torsionswinkel χ , ψ und ψ' der 10-Phenylazakomplexe der Gruppe X-Metalle, sowie einiger ausgewählter 10-Heterocorrol-Nickelkomplexe **85**, **81**, **82**.^[6]

Verbindung	χ /°	ψ /°	ψ' /°
dpoeNphNi (48)	21.39	6.44	1.30
dpoeNphPd (63)	5.63	7.18	2.02
dpoeNphPt (64)	4.09	7.76	2.48
dpoeONi (85) ^[6]	19.28	0.57	5.91
dpoeSNI (81) ^[59]	0.75	9.65	15.31
dpoeSeNi (82) ^[59]	0.48	8.61	15.71

Die Gegenüberstellung der Torsionswinkel von dpoeNphNi **48** mit den ausgewählten, literaturbekannten 10-Heterocorrol-Nickelkomplexen **85**, **81**, **82** zeigt ein eindeutiges Ergebnis. Während die Thia- und Selenacorrole **81-82** untereinander recht ähnliche Werte für die Torsionen offenbaren, präsentiert der Vergleich der Winkel in dem polyenartigen 10-Oxacorrol **85** die größte Übereinstimmung mit denen des dpoeNphNi **48**. Insbesondere wird dies deutlich bei dem Torsionswinkel χ , welcher mit 19.28 ° in **85** mit dem Wert von 21.39 ° in dpoeNphNi **48** vergleichbar ist.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse sollen weitere Erkenntnisse über die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Metallkomplexe mit den Gruppe-10-Homologen aus der Klasse der 10-Heterocorrole gewonnen werden.

Im Kristall von dpoeNphNi **48** ordnen sich die Moleküle zu Reihen mit gleicher Orientierung, die der Blick entlang der a-Achse in Abbildung 61 (links) veranschaulicht. Die Moleküle der jeweils benachbarten Reihen zeigen eine gegensätzliche Molekülorientierung. Der Blickwinkel entlang der ab-Ebene zeigt, dass die Moleküle in den Reihen coplanar in einem Abstand von 4.596 Å bzw. 4.520 Å zueinander liegen.

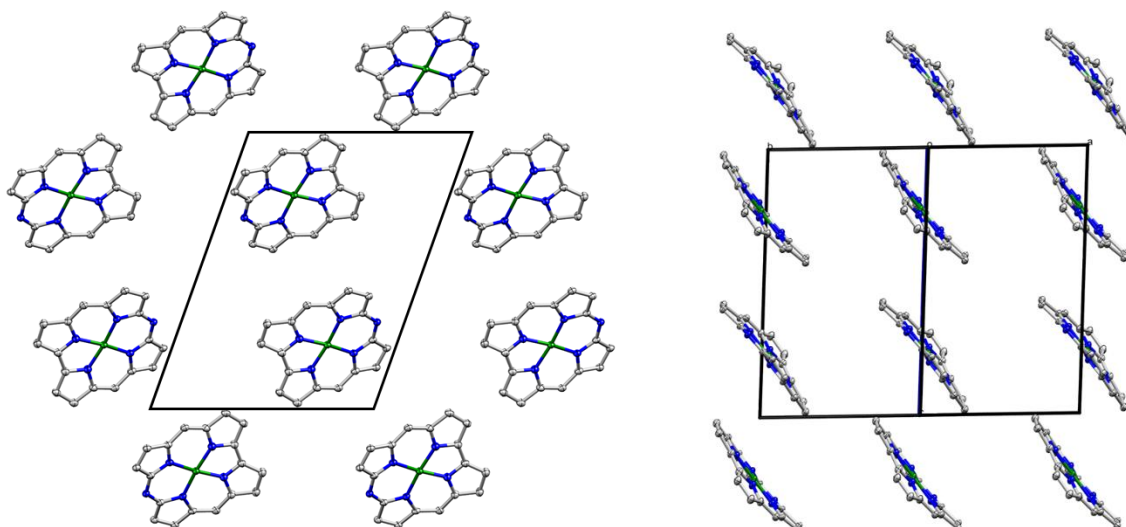


Abbildung 61: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphNi **48** mit Blick entlang der *a*-Achse (links) sowie entlang der *ab*-Ebene (rechts) (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind weggelassen).

Der Vergleich einiger ausgewählter intramolekularer Bindungswinkel, -abstände sowie Bindungslängen von **48** mit wenigen, bereits bekannten 10- Arylazacorrolen zeigt, dass die Substitution in der Peripherie eine untergeordnete Rolle spielt (Tab. 22). Die gemittelten Ni-N-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.83 Å bis 1.87 Å, wobei das Zentralatom innerhalb der C₁₈N₅-Gerüstebene dem N1- bzw. N4-Stickstoffatom näher liegt. Die Bindungswinkel C9-N5-C11 weichen voneinander nur geringfügig ab. Der Winkel von dmesNbnNi **86** ist mit 124.9 ° um etwa 2 ° kleiner. Es ist lediglich eine leichte Zunahme der repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem Corrolgerüst und dem Phenylring in 10-Position im dpoeNphNi **48** anhand von größeren gemittelten C9-N5 / C11-N5-Bindungslängen zu beobachten. Dieses kann damit zusammenhängen, dass der durch die Methylengruppe des Benzylsubstituenten gewonnene räumliche Abstand kompensierend wirkt. Es ist interessant zu sehen, dass die β -ständigen Ethylgruppen im Einkristall keine weitere Abstoßung mit darauffolgender Verzerrung des Corrolgrundgerüsts verursachen. Dieses wird anhand der nahezu identischen N₄-Kavitäten (6.79-6.89 Å²) verdeutlicht.

Tabelle 22: Ausgewählte kristallografische Kenngrößen der Nickel-10-Heterocorrolkomplexe **87**, **48**, **86**, **88**, **85**, **81**.

Verbindung	Ni-N ^a / Å	C5-C15 / Å	C-E ^b / Å	∠CEC / °	N ₄ -Kav. / Å ²
dmesNhNi (87) ^{c,e[22]}	1.835(-) 1.865(-)	6.68(-)	1.35(-)	127.9(-)	6.81
dpoeNphNi (48)	1.848(2) 1.874(4)	6.667(6)	1.382(3)	127.3(2)	6.89
dmesNbnNi (86) ^{c,d[22]}	1.84(-) 1.84(-)	6.65(-)	1.375(-)	124.9(-)	6.79
dmesONi (88) ^{c,[93]}	1.83(-) 1.865(-)	-	1.345(-)	-	-
dpoeONi (85) ^{e[59]}	1.836(1) 1.863(1)	6.663(9)	1.348(2)	124.2(8)	6.82
dpoeSNi (81) ^{e[59]}	1.863(8) 1.908(0)	6.718(0)	1.706(7)	107.4(7)	7.06

^a gemittelte Bindungslängen (Ni-N1,N4 bzw. Ni-N2,N3); ^b gemittelte Bindungslängen (C9-E bzw. C11-E, E: N,O,S); ^c 5,15-Dimesityl-10-azacorrolato-Nickel(II)-Komplex (**87**), 5,15-Dimesityl-10-benzylazacorrolato-Nickel(II)-Komplex (**86**), 5,15-Dimesityl-10-oxacorrolato-Nickel(II)-Komplex (**88**); ^d einige kristallografische Angaben fehlen; ^e um die Fehlordnung im Grundgerüst zu vermeiden, wurde 1.0 Äquivalent von TCNQ kokristallisiert.

Der Vollständigkeit halber werden einige Ergebnisse aus der kristallografischen Untersuchung von **48** mit einer Serie der 10-Heterocorrolkomplexe in der Tabelle 22 gegenübergestellt. Erwartungsgemäß wird für das kleinere Stickstoffatom der größte C9-N5-C11-Bindungswinkel in der Reihenfolge abnehmend dpoeNphNi > dpoeONi > dpoeSNi bestimmt. Die gemittelten C9-N5/C11-N5- bzw. Ni-N-Bindungsabstände sowie der C5-C15-Abstand für dpoeNphNi **48** lassen sich zwischen den Werten der 10-Oxacorrole **85**, **88** und des 10-Thiacorrols **81** einordnen. Zum Vergleich: beim β -alkylierten Ni(II)-Porphyrin oepNi sind die M-N-Bindungslängen mit 1.929/1.946 Å und 1.958 Å, aufgrund der Größe des Makrozyklus, deutlich länger als bei **48**.^[94]

Im Kristall ordnen sich die Metallkomplexe **63** analog zu **48** in Reihen, die der Blick entlang der c-Achse in Abbildung 62 illustriert. Die Moleküle sind innerhalb einer Reihe gleich ausgerichtet, wobei die Reihen mit der ABAB-Abfolge coplanar sind. Dabei werden recht ähnliche Abstände zwischen den mittleren C₁₈N₅-Gerüstebenen von 4.861 Å bzw. 5.018 Å bestimmt. Die Abstände zwischen den benachbarten Palladiumatomen sind sehr groß und betragen 9.232 Å bzw. 10.485 Å. Dieses Erkenntnis lässt darauf schließen, dass keine besonderen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Einkristall bestehen.

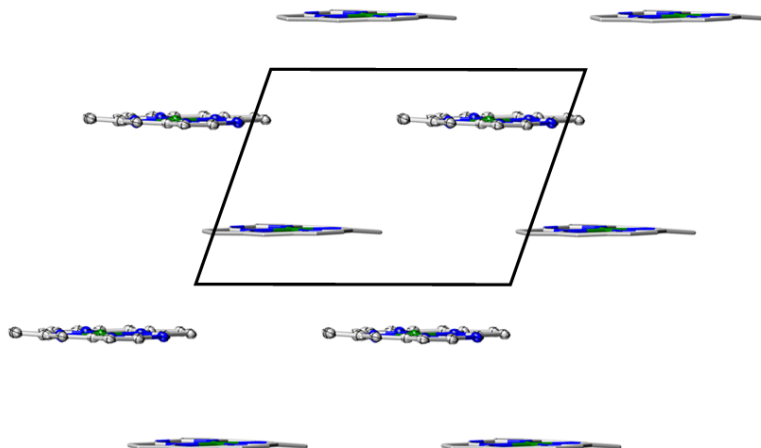


Abbildung 62: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphPd **64** mit Blick entlang der c-Achse (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten).

Eine Serie aus den literaturbekannten 10-Heterocorrol-Palladiumkomplexen bietet eine interessante Möglichkeit die intramolekularen Kenngrößen von **64** in diese einzuordnen. In den Vordergrund rückt dabei neben der flankierenden Substitution der zahlreichen β -Positionen der Austausch des Heteroatoms in der 10-Position.

Tabelle 23: Ausgewählte kristallografische Kenngrößen der Palladium-10-Heterocorrolkomplexe **63**, **84**, **89**, **90**.

Verbindung	Pd-N ^a / Å	C5-C15 / Å	C-E ^b / Å	\angle CEC / °	N ₄ -Kav. / Å ²
dpoeNphPd (63) ^d	1.937(4)	6.665(7)	1.394(6)	129.5(4)	7.54
	1.947(4)				
dmesNbnPd (84) ^[21]	1.922(5)	6.668(2)	1.378(8)	127.6(5)	7.64
	1.927(5)				
dpoeOPd (89) ^{c,e[59]}	1.966(-)	6.690(4)	1.328(6)	123.5(5)	7.40
	1.985(-)				
dpoeSPd (90) ^{d[59]}	1.944(2)	6.781(2)	1.722(3)	111.3(8)	7.68
	1.993(2)				

^a gemittelte Bindungslängen (Pd-N1, N4 bzw. Pd-N2, N3); ^b gemittelte Bindungslängen (C9-E bzw. C11-E, E: N, O, S); ^c die Palladium-Stickstoffbindungen auf Grund einer Fehlordnung im Grundgerüst sind fehlerbehaftet; ^d dpoeOSPd: 1.0 Äquivalent von *n*-Hexan kokristallisiert, dpoeNphPd: 1.0 Äquivalent von CHCl₃ kokristallisiert; ^e einige kristallografische Angaben fehlen.

Die Gegenüberstellung der kristallografischen Daten des bis dahin einzigen bekannten und charakterisierten 10-Arylazacorrol-Palladiumkomplexes **84** mit denen des dpoeNphPd-Komplexes **63** zeigt wie in dem Fall des Nickelkomplexes **48** wenig Besonderheiten (Tab. 23). Die C5-C15-Abstände mit 6.665(7) Å für **63** und 6.668(2) Å für **84** sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die gemittelten C9-N5/C11-N5-

Bindungslängen in beiden Komplexen weichen um 0.01 Å voneinander ab. Ähnlich verhalten sich die Bindungswinkel in der 10-Position mit einer Abweichung von 1.9 °. Entgegen den Erwartungen für die zunehmende Verzerrung des Corrolgrundgerüsts durch die abstoßende Wirkung der β -ständigen Ethylgruppen in **63**, wird für dmesNbnPd **84** ein um 0.1 Å² größerer Flächeninhalt für die N₄-Kavität bestimmt. Erwartungsgemäß sind die gemittelten Pd-N-Abstände (1.937(4) Å bzw. 1.947(4) Å) in dpoeNphPd **63** kürzer als in dem zu vergleichenden tppPd(II) -Komplex **91** (2.009 Å, tpp : Dianion des Tetraphenylporphyrins).^[95]

Der Vergleich der makrozyklischen Systeme unter dem Aspekt der Einführung unterschiedlicher Heteroatome in der 10-Position zeigt zumindest hinsichtlich der N₄-Kavität bzw. der gemittelten C-E-Bindungslängen (E: O, N, S) einen klaren Trend, bei dem 10-Azacorrol **63** einen Platz zwischen dem 10-Oxacorrol **89** und dem 10-Thiacorrol **90** einnimmt. Der größte Winkel aus der Serie der 10-Heterocorrole mit 129.5(4) wird für Komplex **63** bestimmt, während für denselben Komplex die kürzesten M-N-Bindungslängen mit 1.937(4) Å und 1.947(4) Å ermittelt werden.

Die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse unter dem Aspekt der Vergleichbarkeit von dpoeNphPt **64** insbesondere aus der kristallografischen Untersuchung stellt eine besondere Herausforderung dar. Dies liegt vor allem daran, dass bis heute keine weiteren Pt(II)-10-Heterocorrole bekannt sind. Die literaturbekannten Corrole stabilisieren in einem Zusammenspiel mit weiteren axialen Liganden Pt(IV)-Kationen.^[96] Dagegen existieren zahlreiche Publikationen mit erfolgreichen Pt(II)-Metallierungen von Porphyrinen.^{[97][98][99]} Im Verlauf der Diskussion werden daher zum Vergleich mit den Komplexen **48** und **63** gleichermaßen die kristallographischen Daten von tppPt(II) **92** (tpp : Dianion des Tetraphenylporphyrins) bzw. oePt(II) **93** (oe : Dianion des Octaethylporphyrins) herangezogen.^{[100][101]}

Die Moleküle des Platinkomplexes **64** ordnen sich im Einkristall analog zu den korrespondierenden Nickel- **48** bzw. Palladiumkomplexen **63** zu Reihen an, die zueinander stark versetzt sind. Dies verdeutlichen die als *wireframe* (Abb. 63, schwarz) dargestellten Komplexe. Die Moleküle innerhalb der Reihen weisen dieselbe Orientierung im Kristall auf. Die darüber bzw. die darunter liegenden Metallkomplexe orientieren sich dagegen entgegengesetzt.

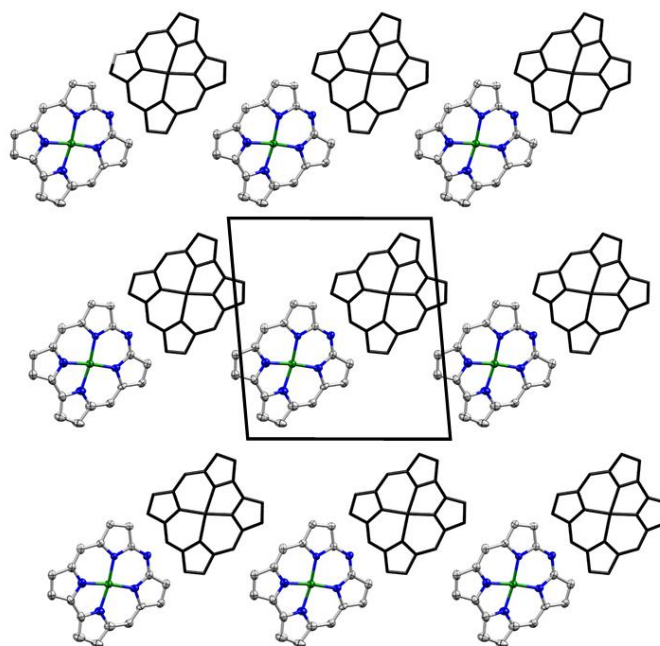


Abbildung 63: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphPt **64** mit Blick entlang der a-Achse (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten, sowie Lösungsmittelatome sind weggelassen).

Der nahezu planare Grundkörper des dpoeNphPt-Komplexes **64** lässt vermuten, dass die Reihen coplanar in einer AB-Abfolge zueinander sind. Allerdings stimmt diese erste Beobachtung nur teilweise. Nach genauer Untersuchung stellt sich heraus, dass es sich um eine ABCD-Abfolge handelt, wobei die Moleküle in der BC-Reihe nicht coplanar zueinander liegen und dessen $C_{18}N_5$ -Gerüstebenen sich in einem Winkel von 0.12° schneiden. Dagegen liegen die Metallkomplexe im Kristall in den benachbarten AB- bzw. CD-Schichten in einem Abstand von 4.905 \AA bzw. 4.914 \AA parallel zueinander.

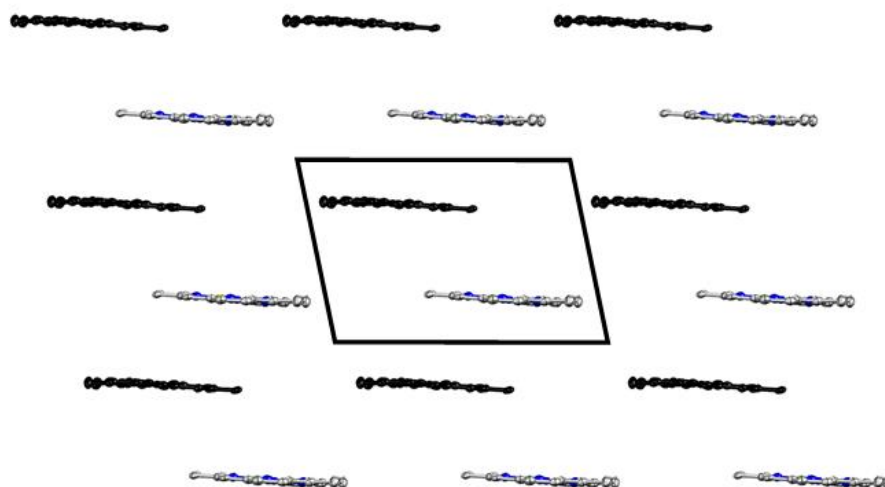


Abbildung 64: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphPt **64** mit Blick entlang der b-Achse (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten, sowie Lösungsmittelatome sind weggelassen).

Wie bereits zu Beginn des Kapitels diskutiert wurde, weist dpoeNphPt **64** aus der Serie der 10-Phenylazacorrole den höchsten Grad an Planarität auf (s. Abb. 60). Die maximale Auslenkung in dpoeNphPt **64** beträgt lediglich 0.119 Å. Diese Beobachtung korreliert stark mit den gefundenen kristallografischen Daten von oepPt **93**, dessen Porphyringrundgerüst eine maximale Auslenkung aus der C₂₄N₄-Ebene von 0.017 Å besitzt. Die übrigen Gerüstatome in **64** liegen bei Auslenkungen in der Größe von 0.009 Å. Während das Pt(II)-Kation in oepPt **93** im Zentrum der Porphyrinlücke Platz einnimmt, ist das Zentralatom in dpoeNphPt **64** leicht zur Bipyrrrolbrücke verschoben. Diese Beobachtung wird durch die gemittelten Pt-N-Abstände (1.938(5) Å bzw. 1.948(5) Å in **64** und 2.008(2) Å in **92** belegt (Tab. 24).^[100] Der Vergleich des 10-Phenylazacorrols **64** mit dem tppPt-Komplex **92** bezüglich der Lage des Zentralatoms zeigt die Analogie zum β -substituierten Pt-Komplex **93** (Pt-N(1-4): 2.012 bzw. 2.013 Å). Allerdings zeigt die Schnittbilderanalyse, dass im Gegensatz zum dpoeNphPt **64** bzw. oepPt **93** in tppPt **92** eine *ruffling*-Konformation stark dominiert und die maximalen Auslenkungen an den *meso*-Positionen auftreten (0.393 Å).^[101]

Tabelle 24: Ausgewählte kristallografische Daten ausgewählter Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe.

Verbindung	M-N ^a / Å	5-C15 / Å	C-E ^b / Å	∠C9EC11 / °	N ₄ -Kav. / Å ²
dpoeNphNi (48)	1.848(2)	6.667(6)	1.382(3)	127.3(2)	6.89
	1.874(4)				
dpoeNphPd (63)	1.937(4)	6.665(7)	1.394(6)	129.5(4)	7.54
	1.947(4)				
dpoeNphPt (64)	1.938(5)	6.580(4)	1.389(7)	130.3(5)	7.51
	1.948(5)				
tppPt (92) ^[101]	2.008(2)	6.793 (-)	1.388(-)	123.2(-)	8.04
	2.008(2)				
oepPt (93) ^{c[100]}	2.012(3)	-	1.372(5)	127.4(3)	-
	2.013(2)		1.373(6)	126.9(4)	

^a gemittelte Bindungslängen (M-N1, N4 bzw. M-N2, N3); ^b gemittelte Bindungslängen (C9-E bzw. C11-E, E: C, N); ^c teilweise fehlen röntgenkristallografischen Daten.

Der Pt(II)-Azacorrolkomplex **64** weist von allen betrachteten Komplexen mit 6.580(4) Å den geringsten C5-C15-Abstand auf (oepPt **93** ausgenommen). Wird diese Beobachtung in Zusammenhang mit dem Grad der Verzerrung am Grundgerüst gebracht, ist der Trend eindeutig und bestätigt somit ein nahezu planares System im dpoeNphPt **64**. Umgekehrt verhalten sich die C9-E-C11-Bindungswinkel, die bei dem Komplex **64** die größte Ausweitung in den *meso*-Positionen mit 130.3(5) ° zeigen. Der kleinste Winkel mit 123.2 ° wird dagegen für den tppPt-Komplex **92** bestimmt. Erwartungsgemäß ist die N₄-Kavität in tppPt **92** mit 8.04 Å² deutlich größer als in den zu vergleichenden 10-Phenylazacorrolen (6.89-7.54 Å²). Die Reihenfolge für die zunehmenden Flächeninhalte der N₄-Kavitäten unter 10-Phenylazacorrolen korreliert mit dem abnehmenden Grad an der Verzerrung des Corrolgerüsts.

dpoeN3BrphNi **62**

Im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit ist es gelungen ein weiteres Nickel(II)-10-Arylazacorrollderivat **62** zu synthetisieren. Die Sonderstellung dieser Verbindung besteht darin, dass keine weiteren diamagnetischen 10-Arylazacorrolkomplexe mit einem Schweratom (hier: Brom) in der flankierenden Substitution bis heute bekannt sind. Diese Möglichkeit wird genutzt um die Eigenschaften von **62** sowohl in Lösung als auch im Festkörper zu untersuchen. Als Referenzverbindung dient der bereits diskutierte dpoeNphNi-Komplex **48**.

Die Charakterisierung des Komplexes erfolgt mittels NMR-spektroskopischen Methoden. Erwartungsgemäß entsprechen sowohl die Anzahl als auch die Aufspaltung der beobachteten Protonensignale der angenommenen C_{2v} -Symmetrie, wobei zwei Quartetts der Methylenresonanzen zu einem dq (2.35 ppm) überlappen.

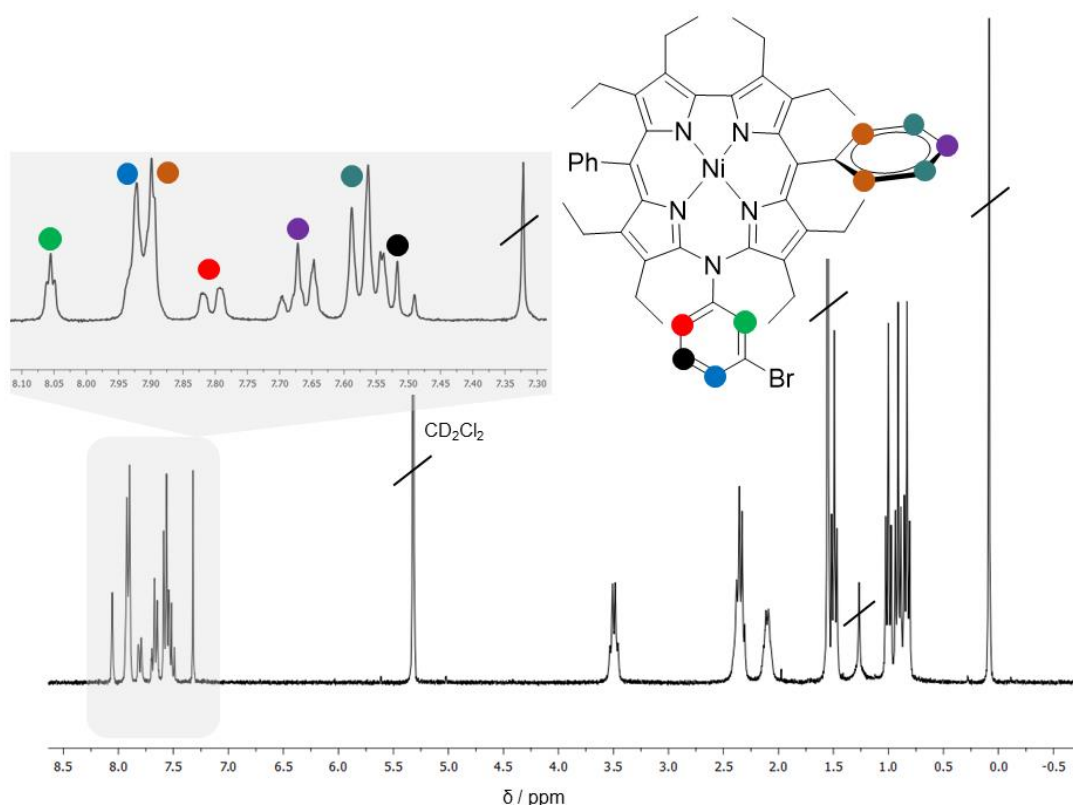


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektrum des bromierten 10-Arylazacorrol-Nickelkomplexes **62** (CD_2Cl_2 , 600 MHz, RT).

Die Einführung des Schweratoms bewirkt nur eine leichte Verschiebung einiger Signale im Spektrum (Tab. 25). Unglücklicherweise lässt sich daraus keine Systematik ableiten. Interessant ist dagegen die Präsenz des Broms für die Zuordnung der Signale in dem phenylischen Bereich. Das Schweratom in der *meta*-Position sorgt dafür, dass die Resonanzen der höheren Ordnung weiter aufspalten. Dabei wird es möglich, die Protonensignale des Phenylrings in der 10-Position ohne größeren Aufwand von denen der restlichen aromatischen Protonen zu unterscheiden.

Tabelle 25: ^1H -NMR-Resonanzen für 10-Arylazacorrole unter der Angabe des jeweiligen Bereichs.

Verbindung	$\delta(-\text{CH}_3)$ / ppm	$\delta(-\text{CH}_2-)$ / ppm	$\delta(-\text{PhH})$ / ppm
dpoeNphNi (48)	0.73-1.50	2.00-3.51	7.56-7.91
dpoeN3BrphNi (62)	0.83-1.49	2.10-3.49	7.52-8.05

Des Weiteren wird von dpoeN3BrphNi **62** ein optisches Spektrum in CH_2Cl_2 gemessen (Abb. 66). Die Gegenüberstellung der Absorptionsbanden mit denen der Referenzverbindung zeigt, dass die UV/Vis-Spektren nahezu identisch sind. Eine beinahe zu vernachlässigende Rotverschiebung um 2 nm wird für das Hauptabsorptionsmaximum bzw. 2-7 nm für die Absorptionen aus dem Q-Bandenbereich im halogenierten Nickelkomplex **62** beobachtet. Der sehr schwache Einfluss des Schweratoms ist damit zu erklären, dass die Grenzorbitsituation im aromatischen $18-\pi$ -System von dem dazu orthogonal stehenden substituierten Phenylring nicht zusätzlich gestört wird. Die Anwesenheit des Bromatoms sorgt für die Herabsetzung der Anregungsenergie im dpoeN3BrphNi **62**. Dies spiegeln die unterschiedlichen Werte für die Absorptionskoeffizienten in beiden Nickelkomplexen **48**, **62** (**48**: $80000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. **62**: $92000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) wieder.

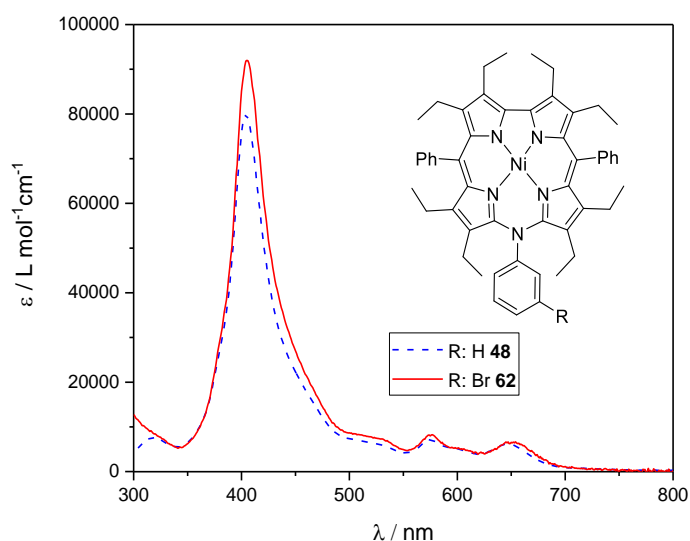


Abbildung 66: UV/Vis-Spektren (CH_2Cl_2) von dpoeN3BrphNi **62** und dpoeNphNi **48**.

Wesentlich interessanter ist die Situation in der Festkörperstruktur. Im Vergleich zu den anderen Vertretern der Klasse der vollständig substituierten 10-Arylazacorrorkomplexe mit den Metallen aus der Gruppe 10 (*triklin* in der Raumgruppe $P\bar{1}$) kristallisiert dpoeN3BrphNi **62** *monoklin*, in der Raumgruppe $C2/c$, wobei das Bromatom lagefehlgeordnet ist. In Abbildung 67 ist die Molekülstruktur von **62** mit dem dazugehörigen Schnittbild illustriert.

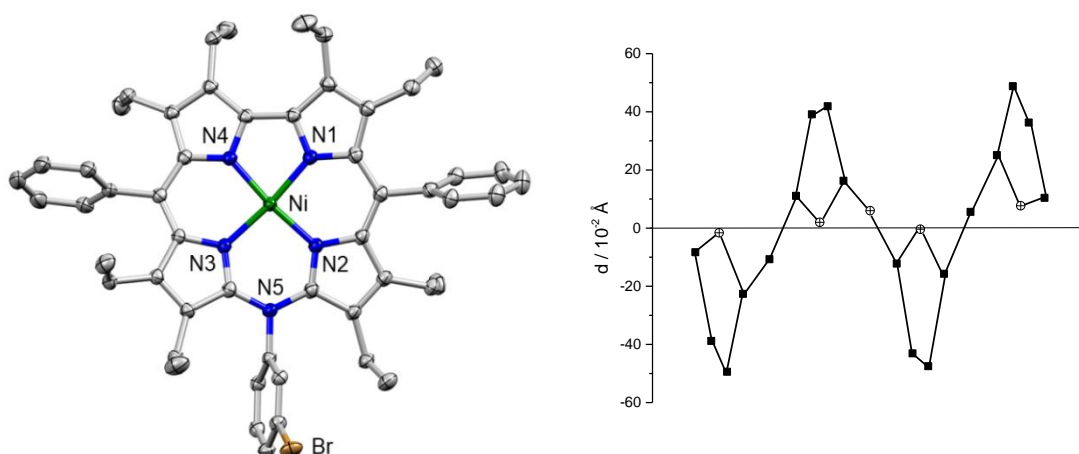


Abbildung 67: Molekülstruktur von dpoeN3BrphNi **62** (links) (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte), sowie dazugehöriges Schnittbild der Gerüstatome aus der mittleren C_{18}N_5 -Ebene (rechts) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz dargestellt).

Die Auswertung des Konturplots bezüglich der Konformation zeigt analog wie in dem Fall von dpoeNphNi **48** ein ausgeprägtes *saddling*, bei dem vergleichsweise ähnliche maximale Auslenkungen im Corrolgrundgerüst (dpoeNphNi **48**: +0.38 Å -0.47 Å, dpoeN3BrphNi **62**: +0.48 Å -0.49 Å) erreicht werden. Diese Beobachtung korreliert mit den dazugehörigen Winkeln, die sich aus den mittleren Ebenen der gegenüberliegenden C₄N-Ringe im jeweiligen Komplex ergeben. Für das 10-Phenylazacorrol **48** betragen diese 16.79 ° bzw. 22.73 °, während für die halogenierte Verbindung **62** 18.45 ° bzw. 20.72 ° gemessen werden. Aus dem Vergleich der intramolekularen Kenngrößen geht hervor, dass die beiden Verbindungen nur geringe Abweichungen zeigen. Vollständigkeitshalber sind einige ausgewählte kristallografischen Daten in der Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: einige ausgewählte kristallografische Daten von 10-Arylazacorrol-Komplexen **48**, **62**.

Verbindung	Ni-N ^a / Å	C5-C15 / Å	C-N ^b / Å	∠C9EC11 / °	N4-Kav. / Å ²	out of plane / Å ^c
dpoeNphNi (48)	1.848(2) 1.874(4)	6.667(6)	1.382(3)	127.3(2)	6.89	0.011
dpoeN3BrphNi (62)	1.850(2) 1.871(2)	6.650(1)	1.386(3)	127.3(2)	6.90	0.004

^a gemittelte Bindungslängen (Ni-N1, N4 bzw. Ni-N2, N3); ^b gemittelte Bindungslängen (C9-N bzw. C11-N); ^c beschreibt den Abstand zwischen dem Metallzentrum und der mittleren Ebene von N₄-Kavität.

Auf den ersten Blick ordnen sich Moleküle im Kristall zu Strängen, die zueinander parallel laufen, wobei die Moleküle innerhalb eines Stranges unterschiedlich ausgerichtet sind. In Abbildung 68 sind zwei solche Stränge dargestellt. Allgemein lässt sich dem Kristallausschnitt ein „Raupe-motiv“ entnehmen, in dem darunter bzw. darüber liegende Moleküle sich entlang der a-Achse unterschiedlich orientieren.

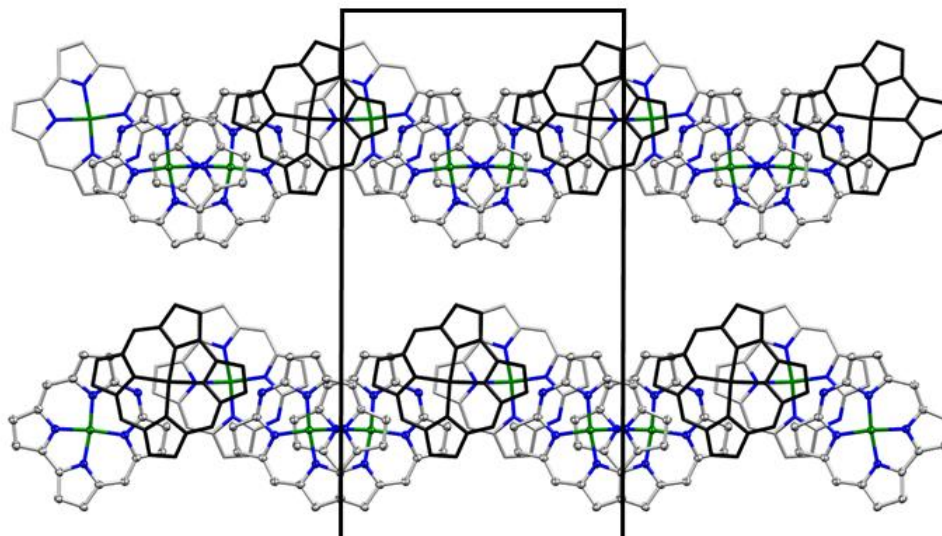


Abbildung 68: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeN3BrphNi **62** mit Blick entlang der c-Achse (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Ein Einblick in den Kristallaufbau entlang der b-Achse zeigt dagegen Analogien zu den korrespondierenden Reihen des Nickelcorrols **48**, in denen Moleküle paarweise parallel zueinander in einem Abstand von 5.581 Å liegen (Abb. 69). Jedoch sind die benachbarten „Dimere“ nicht coplanar zueinander angeordnet und schneiden sich in einem Winkel von 11.21 °.

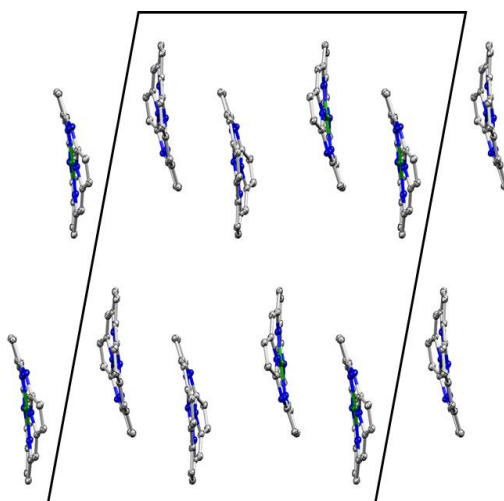


Abbildung 69: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeN3BrphNi **62** mit Blick entlang der b-Achse (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Die Abstände zwischen den Metallzentren sind sehr groß und betragen innerhalb des „Dimers“ 7.551 Å bzw. zum benachbarten Paar 9.179 Å. Die Moleküle in einer Dimereinheit orientieren sich entgegengesetzt und weisen ein Inversionszentrum auf (Abb. 70). Auffällig ist dabei die Orientierung des jeweiligen Bromatoms, welche in die Mitte des C₄N₄- bzw. C₄N₄'-Ringes zeigen. Dabei beträgt der Abstand zwischen dem Bromatom und der mittleren C₄N-Ebene lediglich 3.296 Å. Diese Beobachtung deutet damit auf eine mögliche Interaktion zwischen dem π -System des Corrolgrundgerüsts und den entsprechenden Orbitalen des Bromatoms hin.

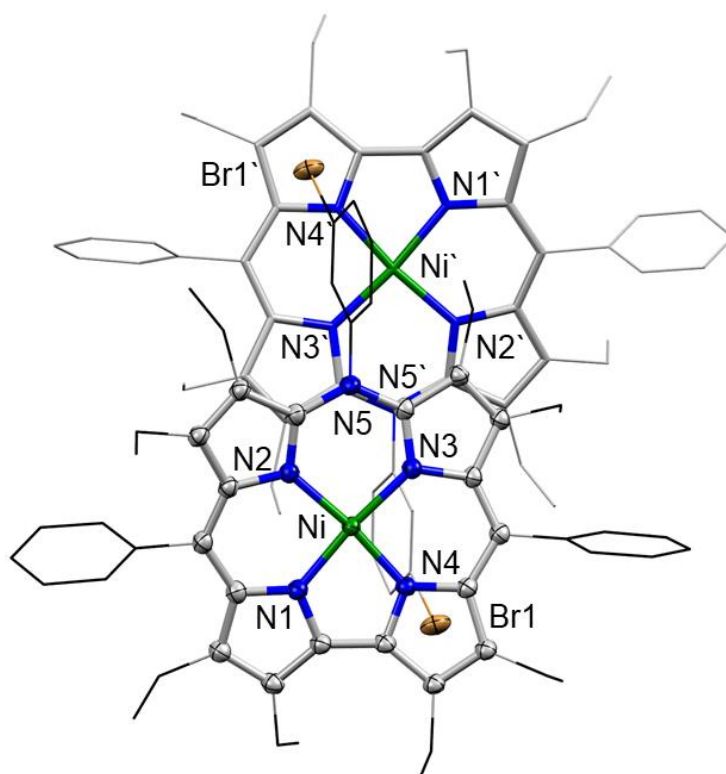


Abbildung 70: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeN3BrphNi **62** (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind als *wireframe* dargestellt).

3.2.3 Eisen(III)-Chloridokomplex des 10-Phenylazacorroles

Die ersten vollständig substituierten Fe(III)-Chlorido-10-Heterocorrole konnte D. Sakow im Rahmen seiner Dissertation darstellen und weitestgehend mit Hilfe von kombinierten spektroskopischen und magnetometrischen Methoden untersuchen.

Diese Untersuchungen bilden die Grundlage für das Verständnis der elektronischen Eigenschaften der paramagnetischen Fe(III)-Verbindung **59**.

Das ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen bei Raumtemperatur, zeigt starke chemische Verschiebungen der Signale zum Tieffeld sowie eine große Linienbreite, die keine Feinstruktur der Protonenresonanzen erkennbar macht. Die Deutung der Signale ist zusätzlich durch das ungünstige Signal-zu-Rausch-Verhältnis und durch die Überlappung einiger Signale erschwert. Die Protonensignale im Bereich von 1 bis 9 ppm lassen sich den Resonanzen der Methyl- sowie der phenylischen Protonen zuordnen (Abb. 71). Der Bereich der diastereotopen Methylenprotonen erstreckt sich von 11 bis 70 ppm. Signale in diesem Bereich sind charakteristisch für *i.s.*-Fe(III)-Porphyrinoide.^{[102][103][104]}

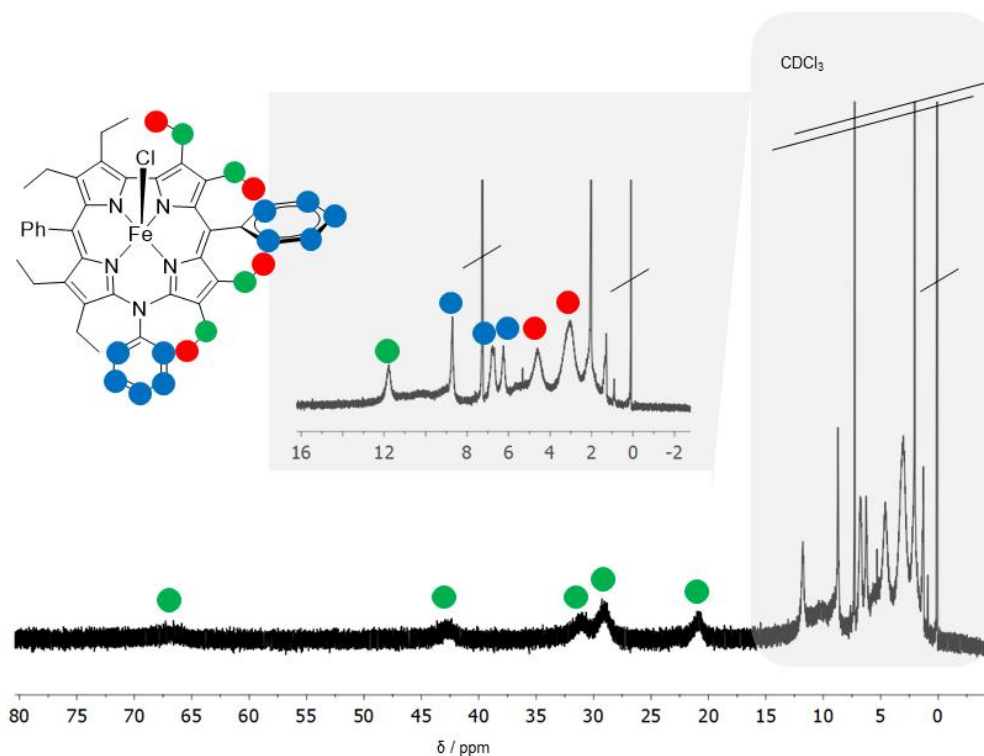


Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum des 10-Phenylazacorrol-Eisen(III)-Komplexes dpoeNphFeCl **59**.
(CDCl_3 , 300 MHz, RT).

Die Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren der Eisen-Komplexe aus der homologen Reihe der Gruppe 16-Heterocorrole^[45] mit dem des 10-Azacorrols **59** zeigt eine erwartete Übereinstimmung hinsichtlich der Linienbreite besonders bei den Methylenprotonen. Dagegen unterscheiden sich die Spektren hinsichtlich der spektroskopischen Fenster untereinander. Die spektrale Breite nimmt in der

Reihenfolge dpoeNphFeCl **59** > dpoeOFeCl **94** > dpoeSFeCl **95** > dpoeSeFeCl **96** ab und bestätigt damit einen von *D. Sakow* aufgestellten Trend. Er beschreibt in seinem wissenschaftlichen Beitrag den Zusammenhang der Relaxationszeiten, die die Wechselwirkung des Wasserstoffkerns mit dem ungepaarten Elektron wiedergeben, mit der Größe des Heteroatoms, welches einen direkten Einfluss auf die Größe des Flächeninhalts der N₄-Kavität ausübt. Dabei beobachtet er anhand der ¹H-NMR-Spektren, dass mit zunehmender Größe des Heteroatoms die Signale schmaler werden (s. Reihenfolge oben) und damit die chemischen Protonenverschiebungen größtenteils auf die abstandabhängigen Pseudokontakt-Beträge zurück zu führen sind.^[105,45]

Die Gegenüberstellung der optischen Spektren zeigt zunächst, dass das UV/Vis-Spektrum von dpoeNphFeCl **59** eine ziemlich breite Soret-Bande aufweist (Abb. 72), dies ist für Fe(III)-Porphyrine typisch.^[106] Die Natur dieser Verbreiterung hängt möglicherweise mit der Konformation des Makrozyklus zusammen, die durch die Anwesenheit des Phenylrings in der 10-Position beeinflusst wird.

In allen Chlorido-Fe(III)-Komplexen werden für den Q-Bereich drei Banden lokalisiert. Auffällig jedoch ist die zum energieärmeren, langwelligen Bereich verschobene Q-Bande vom 10-Azacorrol **59**. Während die letzte Bande bei 624 nm in **59** weniger intensiv erscheint als die restlichen Banden, werden analoge Banden bezüglich der Soret-Bande in Fe(III)-10-Heterocorrolen deutlich intensiver.

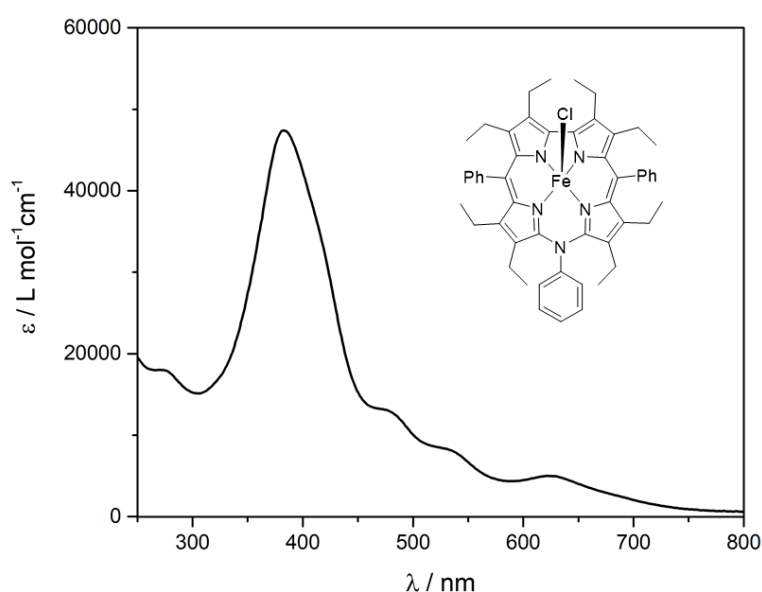


Abbildung 72: UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂) von dpoeNphFeCl **59**.

Die Rotverschiebung der Hauptabsorptionsmaxima korreliert mit der Größe der eingebauten Heteroatome in der 10-Position und nimmt in der Reihenfolge: **94** < **59** < **95** < **96** kontinuierlich zu (Tab. 27). Der Einbau unterschiedlich großer Heteroatome verändert die effektive Konjugationslänge, was möglicherweise die Rotverschiebung der optischen Spektren verursacht.^{[45][107]}

Tabelle 27: Vergleich ausgewählter Absorptionsbanden von Eisen(III)-10-Heterocorrolkomplexen **59**, **94**, **95**, **96**.

Verbindung	dpoeNphFeCl (59)	dpoeOFeCl (94) ^[45]	dpoeSFeCl (95) ^[45]	dpoeSeFeCl (96) ^[45]
λ_{SB} (nm) ^a	385	380	390	398
λ_{QBmin} (nm) ^b	624	654	654	684

^a Bezeichnet die Lage der Hauptabsorptionsbande (SB: Soret-Bande)

^b Lage für die ausgewählte Bande mit der minimalen Anregungsenergie (QB: Q-Bande)

Diese Aufstellung liefert nur teilweise eine plausible Erklärung, denn erwartungsgemäß wird die am weitesten verschobene Bande im **59** im Bereich 654-684 nm erwartet. Diese ist jedoch um 30 nm blauverschoben. Inwiefern die Anwesenheit des zusätzlichen Phenylringes in 10-Position einen Einfluss auf die Lagen bzw. auf die Intensität ausübt ist nicht klar.

Um den Eisen(III)-komplex **59** im Festkörper zu untersuchen, wurden Kristallisationsansätze angefertigt, woraufhin ein Einkristall erhalten werden konnte. Nach der Messung, Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur werden die erhaltenen Daten mit bereits bekannten Chlorido-Eisen(III)-10-Heterocorrolkomplexen verglichen. Der Komplex **59** kristallisiert mit zwei Äquivalenten Acetonitril in der asymmetrischen Einheit (Abb. 73) *triklin* in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

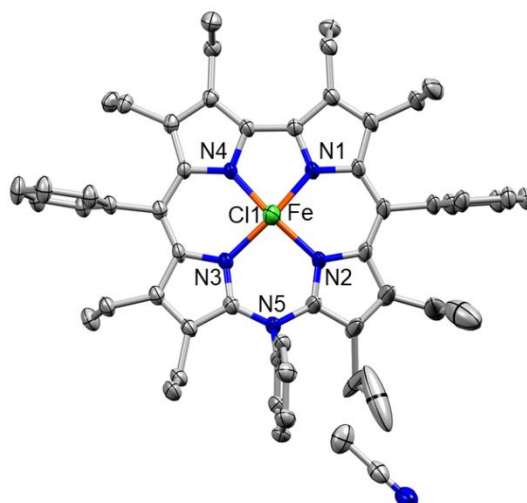


Abbildung 73: Molekülstruktur des Chlorido-Eisen(III)-Phenylazacorrols dpoeNphFeCl **59** mit dem kokristallisiertem Molekül des Acetonitrils (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte).

Dem Fragment aus der Kristallstruktur von **59** (Abb. 74), welches entlang der *c*-Achse dargestellt ist, kann man ein Schichtenmotiv entnehmen. In den Schichten liegen die Moleküle cofacial zueinander. Eine etwas bessere Übersicht der intermolekularen Wechselwirkungen in **59** liefert die Abbildung 75. Aus der Perspektive mit dem Blick entlang der *a*-Achse werden die Unterschiede hinsichtlich der Abstände sowohl der mittleren C₁₈N₅-Ebenen als auch den M-M-Zentren sehr deutlich.

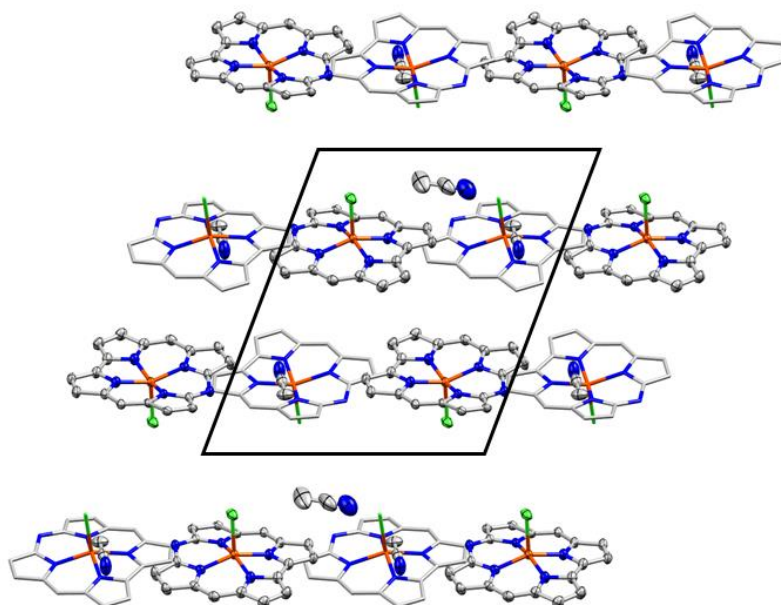


Abbildung 74: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphFeCl **59** mit Blick entlang der *c*-Achse (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt, zur besseren Übersicht sind einige Molekülstrukturen als *capped sticks* dargestellt).

Die kürzeste M-M-Entfernung (8.003 Å) wird zwischen nicht cofacialen Molekülen zweier verschiedener Reihen bestimmt. Dagegen findet man die längsten M-M-Entfernungen innerhalb einer Reihe und diese betragen 11.543 Å. Die mittleren C₁₈N₅-Corrolgerüstebenen aus den benachbarten Reihen schneiden sich in einem sehr spitzen Winkel von 3.30° und scheinen daher nahezu coplanar zu liegen.

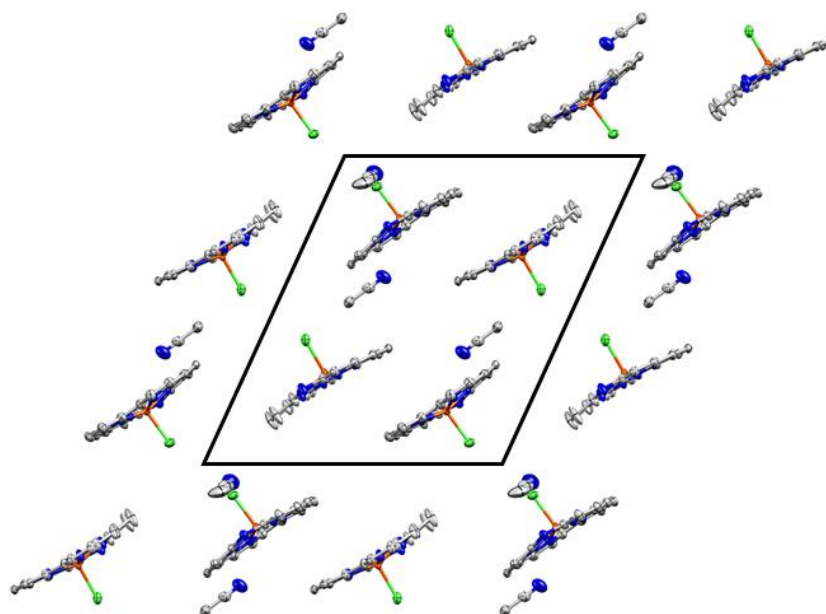


Abbildung 75: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphFeCl **59** mit Blick entlang der a-Achse (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Es ist interessant, dass der Vergleich der Zellinhalte von **59** mit denen der schweren Gruppe 16-Homologen einen gravierenden Unterschied aufzeigt. So sind in der asymmetrischen Einheit von dpoeNphFeCl **59** zwei Moleküle zu finden, in den zu vergleichenden Verbindungen **94-96** lediglich ein Molekül. Die asymmetrische Einheit wird mit dem nicht im klassischen Sinne gemeinten Begriff „dimerbildende Einheit“ zusammengefasst (Abb. 76). Unglücklicherweise können die möglichen π,π -Wechselwirkungen in dem Dimer nicht systematisch nach *Lee* und *Scheidt* untersucht werden. Das liegt vor allem daran, dass bei einer solchen Betrachtung der geometrischen Parameter die Coplanarität der betrachteten Moleküle vorausgesetzt wird, was hier mit einem Schnittwinkel zwischen den gemittelten C₁₈N₅-Corrolgerüstebenen von 3.30 ° nicht erfüllt ist.

Beim Strukturmotiv der dimerbildenden Einheit von **59** ist deutlich zu erkennen, dass die Moleküle um 180 ° gedreht und stark zueinander versetzt liegen (Abb. 76, links).

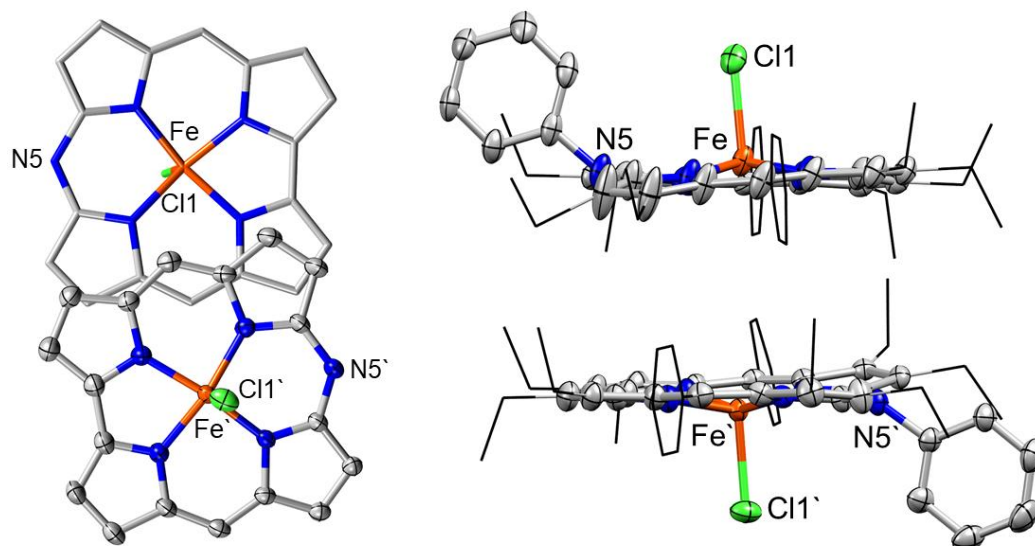


Abbildung 76: Die Aufsicht (links) und die Seitenansicht (rechts) der dimerbildenden Einheit aus der Kristallstruktur von dpoeNphFeCl **59** (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt (links), β - und C5/C15-Substituenten sind als *wireframe* dargestellt (rechts)).

Die Seitenansicht des Dimers (Abb. 76, rechts) zeigt überraschenderweise ein sehr ungewöhnliches Verhalten des Phenylrings in der 10-Position. Während in den Festkörperstrukturen von bekannten Eisencorrolen bzw. Eisenporphyrinen die arylischen Substituenten in den *meso*-Positionen möglichst in der Ebene der Grundgerüstatome Platz einnehmen^{[108][109][110][111]} ist der Phenylring am Heteroatom in **59** stark aus der C₁₈N₅-Ebene ausgelenkt. Diese Beobachtung suggeriert ein sp³-hybridisiertes Stickstoffatom in 10-Position. Die Winkelanalyse (Abb. 77) zeigt jedoch, dass die Summe aller drei Winkel 356,5 ° beträgt und somit lediglich um 1 % von der idealen Geometrie eines trigonal-planaren Systems abweicht. Diese Erkenntnis lässt sich womöglich mit mehreren Gründen erläutern. Dazu zählen die außergewöhnlich starke Auslenkung des Stickstoffatoms N5 (0.340 Å) aus der mittleren C₁₈N₅-Ebene, mögliche Packungseffekte, sowie die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem π -

System des Phenylrings in 10-Position und dem Chloratom des cofacial liegenden Moleküls.

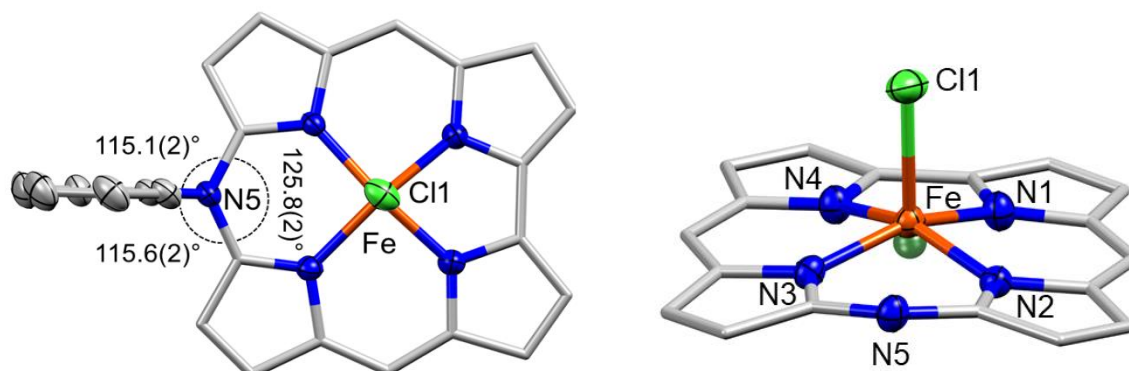


Abbildung 77: Molekülstruktur des Eisenazacorrols **59** mit Winkelangaben um das Stickstoffatom in der Position 10 (links), sowie die Visualisierung des Zentroids innerhalb der N₄-Kavität von dpoeNphFeCl **59** (rechts) (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt, bzw. teils als Ellipsoide dargestellt).

Bei der genaueren Betrachtung der intramolekularen Bindungslängen und –winkel von den Molekülen in der asymmetrischen Einheit stellen sich einige klare Unterschiede heraus. Werden in einem Isomer die drei Bindungswinkel um das N5-Stickstoffatom mit 115.1(2)°, 115.6(2)° und 125.8(2)° ermittelt, findet man in dem anderen Isomer 124.7(3)°, 115.2(2)° und 113.4(3)°. Die gemittelten Fe-N1/N4- bzw. Fe-N2/N3-Bindungslängen weichen voneinander um 0.002 Å bzw. um 0.005 Å ab. Der aus der Bindungssituation resultierende Unterschied in den Flächen der N₄-Kavitäten beider Isomere von **59** beträgt 0.03 Å². Die variierende Größe des Makrozyklus beeinflusst direkt die Fe-Cl-Bindungslänge, für das kleinere Isomer (N₄-Kavität = 6.98 Å²) wird 2.307(5) Å und für das größere (7.01 Å²) 2.321(0) Å bestimmt. Aus den theoretischen Grundlagen für Porphyrine geht hervor, dass die Orbitale des Axialliganden und die π -symmetrischen Orbitale des Porphyrins mit dem d_z²-Orbital wechselwirken. Die konkurrierenden Wechselwirkungen hängen stark von der Größe des Makrozyklus (Fläche der N₄-Kavität) ab.^[112] D. Sakow konnte diese Erkenntnis aus der Natur der Porphyrine für seine 10-Heterocorrolsysteme anwenden und beschrieb einen kausalen Zusammenhang zwischen der Zunahme der Größe des Makrozyklus und stärkeren und damit kürzeren Fe-Cl-Bindungen in **94-96**.^[45] Wie aus den kristallographischen Daten für die Isomere des Chlorido-Eisen(III)-10-Phenylazacorrollkomplex hervorgeht, bietet dieser Erklärungsansatz allerdings keine zufriedenstellende Antwort auf die intramolekularen Wechselwirkungen in **59**.

Tabelle 28: Vergleich ausgewählter, kristallografischen Kenngrößen der Chlorido-Eisen(III)-10-Heterocorrolkomplexe **94**, **59**, **95**, **96**.

Verbindung	dpoeOFeCl (94) ^[45]	dpoeNphFeCl (59) ^a	dpoeSFeCl (95) ^[45]	dpoeSeFeCl (96) ^[45]
Fe-N ^b / Å	1.862(2) 1.918(3)	1.889(2) / 1.887(2) 1.925(2) / 1.930(2)	1.903(2) 1.969(2)	1.916(3) 1.994(3)
Fe-Cl / Å	2.309(2)	2.307(5) / 2.321(0)	2.301(5)	2.296(1)
out of plane / Å ^c	0.375	0.367 / 0.355	0.347	0.342

^a Zusammenfassung der kristallographischen Daten beider Konformationsisomere **59**.

^b gemittelte Bindungslängen (Fe-N1/N4 bzw. Fe-N2/N3).

^c beschreibt den Abstand zwischen dem Metallzentrum und der mittleren Ebene der N₄-Kavität.

Möchte man allerdings die kristallographischen Kenngrößen von dpoeNphFeCl **59** in dem von *D. Sakow* aufgestellten Trend einordnen, so ist dieser nur bedingt eindeutig und kann zum Teil auf die Größe der Atomradien der Heteroatome zurückgeführt werden.

Die Auslenkung des Zentralatoms aus der mittleren C₁₈N₅-Ebene ist somit erwartungsgemäß für das 10-Azacorrol **59** weniger stark ausgeprägt (0.355-0.367 Å) als für den kleineren Heterozyklus **94** vom Sauerstoff (0.375 Å), ist aber stärker als die des 10-Thia- **95** (0.347 Å) und des 10-Selenacorrols **96** (0.342 Å). Die gemittelten Fe-N-Bindungsabstände der Isomere von dpoeNphFeCl **59** korrelieren mit der Zuordnung der Auslenkung des Zentralatoms und sind länger als die vom 10-Oxacorrol **94**, jedoch kürzer als der vom 10-Thia- **95** bzw. 10-Selenacorrol **96**. Den wesentlichen Unterschied stellen die gemittelten Fe-Cl-Bindungslängen der Moleküle von dpoeNphFeCl **59** dar, welche der zuvor aufgestellten Systematik widersprechen. Denn während für das eine Molekül aus der asymmetrischen Einheit eine etwas kürzere Fe-Cl-Bindungslänge 2.307(5) Å als im 10-Oxacorrol **94** 2.3074(8) Å ermittelt wird, ist dieselbe Bindungslänge in dem anderen Isomer länger (2.3209(10) Å) als die von **94**. Die Konformationsanalyse der Moleküle aus der asymmetrischen Einheit von **59** macht das Ausmaß der Unterschiede aus den intramolekularen Wechselwirkungen sehr deutlich und wird zusammen mit den literaturbekannten 10-Heterocorrolen diskutiert (Abb. 78).

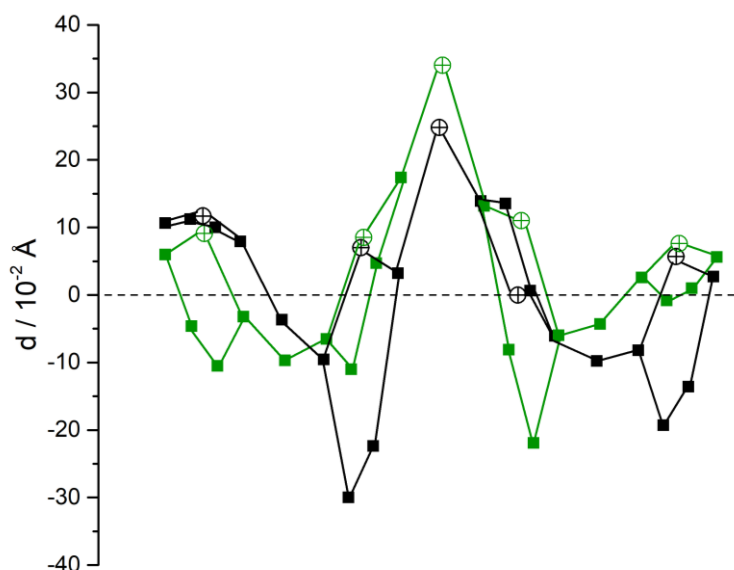


Abbildung 78: Auslenkung $d / 10^{-2} \text{ \AA}$ der Gerüst-atome aus der mittleren C_{18}N_5 -Ebene beider Isomere von **59** (Kohlenstoffatome sind als Quadrate und Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Die konformative Untersuchung in **59** weist neben dem dominierenden *doming* eine beachtliche Deformation des Grundgerüsts über die *meso*-Positionen (*ruffling*) auf. Diese Beobachtung passt zu den konformativen Analysen der Chlorido-Eisen(III)-10-Heterocorrole **94-96** (Tab. 29).^[45] Der Vergleich der Auslenkungsparameter aus der Tabelle 29 gestaltet sich als besonders schwierig, da neben der Größe des Heteroatoms auch Packungseffekte eine wichtige Rolle spielen. Versucht man trotzdem diese zusammenzufassen, so ist erkennbar, dass beispielsweise die Auslenkungen der N(1-4)-Atome aus der C_{18}N_5 -Ebene Werte von 0.00 \AA bis 0.11 \AA annehmen. Die maximalen Auslenkungen der Kohlenstoffatome aus der mittleren Ebene finden sich im 10-Oxacorrol **94** wieder und können stellvertretend für alle an dieser Stelle diskutierten Komplexe angegeben werden ($+0.08$ - 0.37 \AA). Dagegen ist die Auslenkung des N5-Stickstoffatoms in **59** zunächst besonders auffällig stark ($+0.24 \text{ \AA}$ / $+0.34 \text{ \AA}$). Ein Ansatz zur Erklärung dieser Beobachtung liefert die sterische Situation, die durch die N-Aryl-Substitution vorgegeben wird. Das untermauert der Vergleich der Bindungswinkel (C9-E-C11 , $\text{E} = \text{O}, \text{N}, \text{S}, \text{Se}$), denn erwartungsgemäß soll dieser für dpoeNphFeCl **59** zwischen $109.0(1)^\circ$ (dpoeSFeCl **95**) und $124.5(3)^\circ$ (dpoeOFeCl **94**) betragen. Die ermittelten C9-N5-C11 -Winkel $124.7(3)^\circ$ und $125.8(2)^\circ$ in **59** ähneln dem des 10-Oxacorrols **94** stark.

Tabelle 29: ausgewählte Auslenkungsparameter zur mittleren C₁₈N₅-Gerüstebene von Chlorido-Eisen(III)-10-Heterocorrolkomplexen **94**, **59**, **95**, **96** (+ bzw. - ist lediglich das Vorzeichen in Bezug auf die C₁₈N₅-Ebene)

Verbindung	dpoeOFeCl (94) ^[45]	dpoeNphFeCl ^a (59)	dpoeSFeCl (95) ^[45]	dpoeSeFeCl (96) ^[45]
max. Auslenkung / Å	+0.08-0.37	+0.24-0.30 +0.34-0.22	+0.10-0.20	+0.10-0.19
E(O,N,S,Se)-C ₁₈ N ₅ / Å	+0.08	+0.24/ +0.34	+0.04	+0.01
N1-C ₁₈ N ₅ / Å	+0.07	+0.08 / +0.11	+0.10	+0.10
N2-C ₁₈ N ₅ / Å	-0.05	+0.06 / +0.07	+0.02	-0.02
N3-C ₁₈ N ₅ / Å	+0.02	+0.08 / 0.00	+0.03	+0.01
N4-C ₁₈ N ₅ / Å	+0.07	+0.07 / +0.05	-0.05	+0.05

^a gemittelte Werte für beide Konformationsisomere von **59**.

Werden die Flächeninhalte der N₄-Kavität des Komplexes **59** und der schwereren Gruppe16-Homologen verglichen, zeigt sich eine beinahe lineare Zunahme der Kavität mit steigender Atomgröße in der Reihenfolge: O (N₄ = 6.86 Å²) > N (6.98-7.01 Å²) > S (7.22 Å²) > Se (7.36 Å²).^[45]

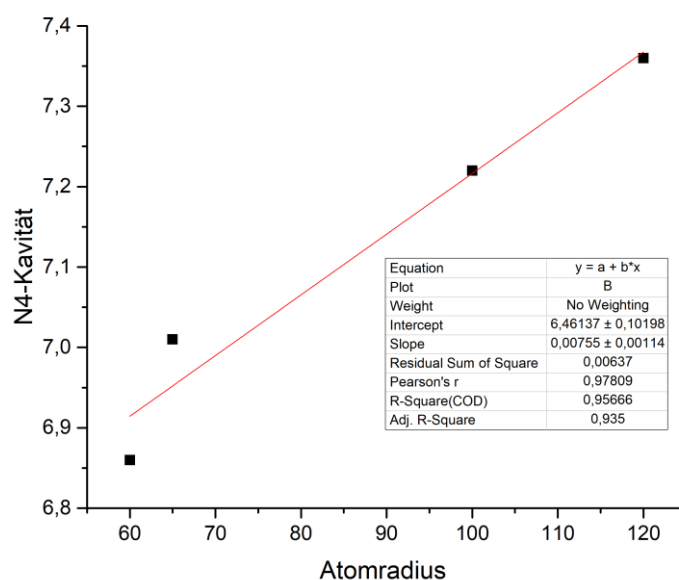


Abbildung 79: Abhängigkeit der Größe der N₄-Kavitäten (Å²) in Chlorido-Fe(III)-10-Heterocorrolen von Atomradien (pm) der Heteroatome in 10-Position.

Welchen Einfluss die Größe der N₄-Kavität auf die elektronische Struktur des paramagnetischen Zentrums und dessen Umgebung bewirkt, soll unter anderem die

EPR-Spektroskopie zeigen. Dafür wurde von dem Chlorido-Eisen(III)-Komplex **59** eine Probe in Toluol vorbereitet und bei 4.6 K im X-Band gemessen. In Abbildung 80 ist das gemessene EPR-Spektrum mit der dazugehörigen Simulation illustriert. Es handelt sich dabei um ein axiales Spektrum mit starken rhombischen Anteilen und im Vergleich beispielsweise zu $\text{tppeFeCl}^{[113]}$ mit einem leichtem „Verschmieren“ des effektiven g -Wertes (g -strain).^[114,45] Das Spektrum von **59** wurde wie ein typisches Spektrum einer *intermediate spin*-Eisen(III)-Spezies mit $S = 3/2$ simuliert und die daraus resultierenden g -Werte extrahiert.

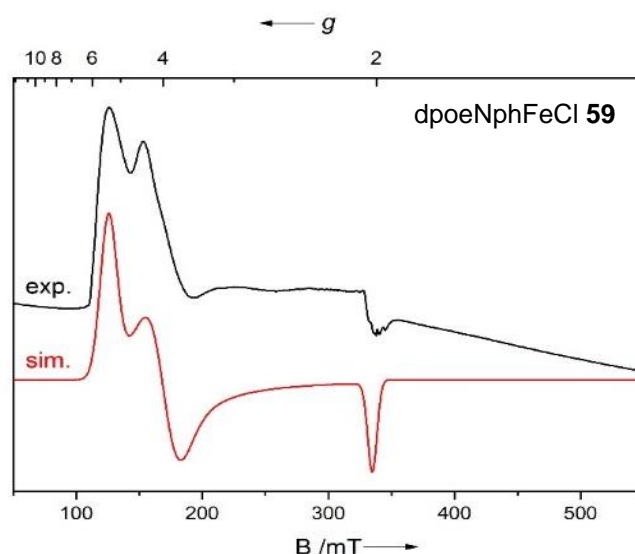


Abbildung 80: EPR-Spektrum (X-Band, Toluol, 4.6 K) von **59** mit dazu gehöriger Simulation.

Die effektiven g -Werte für dpoeNphFeCl **59** sowie die der 10-Heterocorrole aus der schweren Homologenreihe der Gruppe XVI sind in der Tabelle 30 gegenübergestellt. Für die *h.s.*-Systeme mit $S=5/2$ beträgt der ermittelte Durchschnittswert für die effektiven g -Werte aus der x,y -Ebene etwa 6.0. Dagegen liegen üblicherweise die durchschnittlichen effektiven g -Werte für *i.s.*-Komplexe mit $S = 3/2$ bei 4.0.^[115]

Tabelle 30: Zusammenfassung der g -Werte aus den EPR-Spektren von Chlorido-Eisen(III)-10-Heterocorrol-Komplexen **59**, **94**, **95**, **96**.^[45]

g -Werte	dpoeNphFeCl (59)	dpoeOFeCl (94) ^{[45]a,b}	dpoeSFeCl (95) ^{[45]b}	dpoeSeFeCl (96) ^{[45]b}
g_3	5.37	3.87	5.38	5.35
g_2	3.98	3.87	2.62	2.67
g_1	2.02	1.96	1.77	1.76

^a die Messung des Chlorido-Eisen(III)-10-Oxacorrols **94** fand am Pulver statt.

^b die effektiven g -Werte wurden abgeschätzt.

Die effektiven g -Werte der Chlorido-Eisen(III)-Komplexe der 16-Gruppe sind recht ähnlich und können ohne weiteres dem Bereich um 4.0 zugeordnet werden ($\emptyset g$: **94**: 3.87, **95**: 4.00, **96**: 4.01). Der ermittelte Durchschnittswert für den effektiven g -Wert von dpoeNphFeCl **59** dagegen liegt bei 4.67 und weist möglicherweise anteilig die Tendenz einer $h.s.$ -Spezies auf.

D. Sakow hat in seiner Dissertation die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren einer Serie von Eisenkomplexen der 10-Heterocorrole der Gruppe-16 miteinander verglichen.^[45] Im Ergebnis wurde eine systematische Abhängigkeit der experimentell ermittelten Mössbauer-Parameter von der Größe der N_4 -Kavität festgestellt. Im Folgenden soll daher der Einfluss der Größe der N_4 -Kavität auf die Mössbauer-Parameter für den Chlorido-Eisen(III)-Komplex **59** untersucht werden. Außerdem können die Parameter aus den Mössbauer-Spektren auch Informationen zum Spin- und Oxidationszustand des Metallzentrums von **59** liefern.

Zunächst soll das Prinzip dieser Messmethode, welche auf der rückstoßfreien Emission und Absorption von Kern- γ -Quanten basiert, beleuchtet werden.^{[116][117][118]} Die Messung selbst findet am Festkörper statt. Damit eine ausreichende Anzahl an rückstoßfrei absorbierten γ -Quanten erreicht werden kann, muss neben der Anzahl der vorhandenen ^{57}Fe -Kerne der temperaturabhängige Debye-Waller-Faktor berücksichtigt werden, da die Intensität der Absorptionslinie auch im Mössbauer-Spektrum mit diesem Faktor skaliert. Der Debye-Waller-Faktor nimmt mit abnehmender Temperatur zu und erreicht für $T \ll T_D$ (T_D : Debye-Temperatur) einen Wert nahe 1. Dies ist der Grund dafür, dass mit zunehmender T in der Regel eine Abnahme der Linienintensitäten im Mössbauer-Spektrum beobachtet wird. Die Mössbauer-Quelle, die zur Anregung des ^{57}Fe -Kerns verwendet wird, ist bei der Messung stets bei Raumtemperatur und der Debye-Waller-Faktor der Quelle ist somit

eine Konstante der Messung. Für die eigene Messung wurde eine ^{57}Co -Quelle verwendet, wobei die radioaktiven ^{57}Co -Kerne in einer kubischen Rhodium-Matrix vorlagen.

Bei der praktischen Durchführung der Messung wird die Energie der von der Mössbauer-Quelle emittierten γ -Strahlung durch eine kontinuierliche (sinusförmige) Oszillation der Quelle, hin und weg von der Probe, durch den Doppler-Effekt variiert. Das Mössbauer-Experiment (in Transmissionsgeometrie) ergibt sich dann analog zu einem Experiment der optischen Spektroskopie aus dem Nachweis der vom Absorber (z.B. die Probe) nicht absorbierten Strahlung. Man erhält in der Regel mehrere Resonanzlinien, deren tatsächliche Anzahl und Lage von den Hyperfeinwechselwirkungen des ^{57}Fe -Absorberkerns abhängen. Letztere können anhand der Isomerieverschiebung (δ_{Fe}) und der elektrischen Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) weiter beschrieben werden.

Die δ_{Fe} ist eine Folge der elektrischen Monopolwechselwirkung und beschreibt anschaulich die für Quelle und Absorber in der Regel unterschiedlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von s-Elektronen am Ort des ^{57}Fe -Kerns, während die ΔE_Q im Wesentlichen die elektrische Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort beschreibt, wobei letzterer von der Verteilung der Valenzelektronen und der Symmetrie der Koordinationssphäre des vorliegenden Komplexes abhängig ist. Daher können aus der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung auch Informationen über den Oxidationszustand, die kovalenten Anteile der Bindungen am Metallzentrum, die Elektronenkonfiguration und die Molekülsymmetrie abgeleitet werden. In Abbildung 81 wird der Einfluss der elektrischen Monopol- und Quadrupolwechselwirkungen für einen ^{57}Fe -Kern mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ für den Grundzustand und einem Kernspin von $I = \frac{3}{2}$ für den ersten angeregten Zustand veranschaulicht. Bei der Annahme, dass am Kernort ein inhomogenes elektrisches Feld wirksam ist, kommt es zu einer Orientierung des Kern-Quadrupolmoments und damit zu einer Aufspaltung der Energieniveaus die mit der nachfolgenden Gleichung 3 für die elektrische Quadrupolenergie E_Q

$$(3) \quad E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3M^2 - I(I+1)]$$

im Fall eines axial-symmetrischen elektrischen Feldgradienten V_{zz} beschrieben werden kann. Mit eQ ist hier das Kern-Quadrupolmoment, mit I der Kernspin und mit

M die magnetische Quantenzahl des Kernspins bezeichnet. Für den Fall, dass am Ort des ^{57}Fe -Kerns ein elektrischer Feldgradient wirksam ist, wird im Mössbauer-Spektrum somit ein Dublett erwartet, wobei die Energiedifferenz zwischen den beiden Linien des Dubletts der Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) gemäß Abbildung 81 entspricht und direkt aus dem Experiment abgelesen werden.

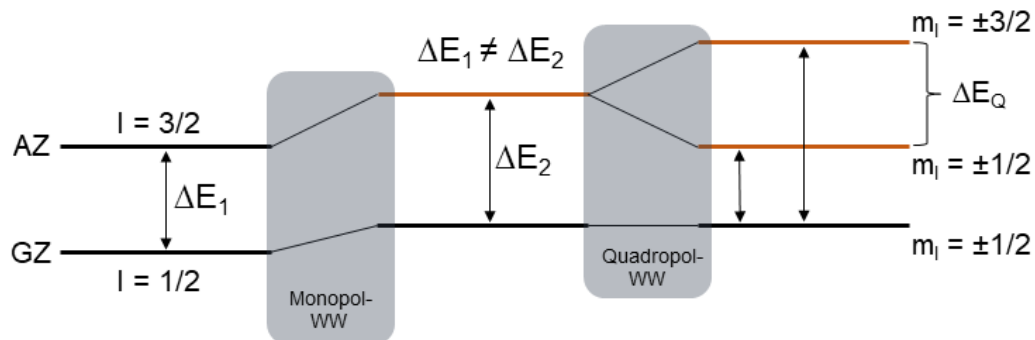
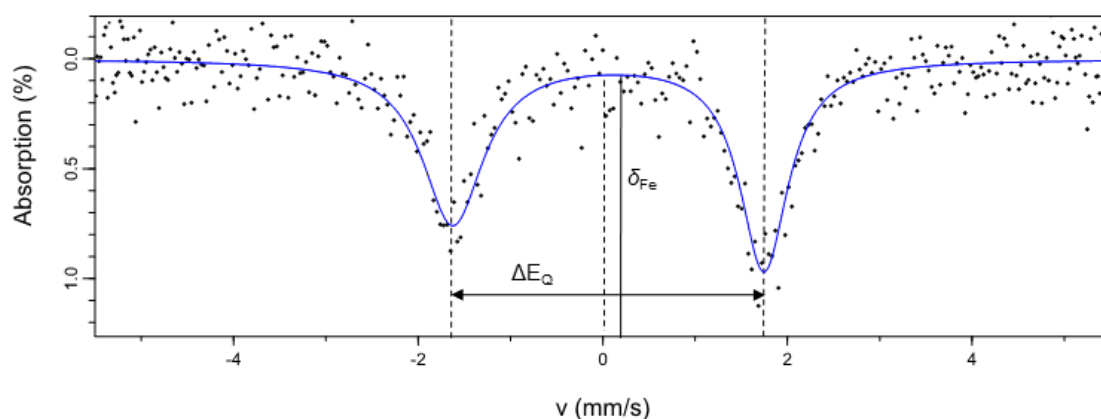


Abbildung 81: Energiediagramm für die Übergänge aus dem Grundzustand (GZ) in den ersten angeregten Zustand (AZ) für einen ^{57}Fe -Kern mit Kernspin I unter Berücksichtigung sowohl der elektrischen Monopol- als auch der elektrischen Quadrupolwechselwirkungen.

Eine weitere wichtige Kenngröße in der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie ist die Linienbreite $\Gamma_{1/2}$, die im Wesentlichen von der Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes abhängt. Zudem können aber auch andere Effekte wie z. B. die Homogenität der Probe oder bei einer im Zeitfenster der Mössbauer-Spektroskopie langsamen Relaxation der elektronischen magnetischen Momente, die Linienbreite und die Linienform eines Mössbauer-Spektrums signifikant beeinflussen.

Abbildung 82: Mössbauer-Spektrum (15 K) von dpoNphFeCl **59**.

Das Mössbauer-Spektrum von Komplex **59** bei 15 K ist in der Abbildung 82 dargestellt. Ein Fit mit einem Dublett aus zwei Lorentz-Linien spiegelt die statistische Verteilung der einzelnen Messpunkte gut wider, wobei für die relative Intensität der Linien ein Verhältnis von 1:1.3 ermittelt wird. Für pulverförmige Proben wird hier eigentlich ein Verhältnis von 1:1 erwartet und Abweichungen von diesem Erwartungswert können auf unterschiedliche Ursachen wie Textureffekte, Relaxationseffekte oder Probeninhomogenitäten (z. B. aufgrund mehrerer nicht äquivalenter Fe-Plätze) zurückgeführt werden. Die Molekülstruktur der vorliegenden Verbindung wurde bereits diskutiert und ergab, dass in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle gefunden wurden, was dafür spricht, dass die im Mössbauer-Spektrum beobachtete Asymmetrie auf das Vorliegen zweier leicht unterschiedlicher Eisenplätze zurückgeführt werden kann. Allerdings führte ein Fit mit einem entsprechenden Modell zu keiner guten Übereinstimmung. Eine insgesamt gute Anpassung der experimentellen Daten ließ sich alternativ zu dem Fit mit einem Dublett aus Lorentz-Linien mit dem einem stochastischen Relaxationsmodell von Blume und Tjon erreichen. Damit lässt sich allein aus der Messung bei 15 K nicht entscheiden, welches Szenario für den vorliegenden Komplex nun gilt. Grundsätzlich lassen sich die hier diskutierten möglichen Ursachen aber auch mittels weiterer temperaturabhängiger Messungen experimentell weiter untersuchen. Zum Beispiel würde im Fall von Relaxationseffekten, eine starke und im Fall von Textureffekten nur eine schwache Temperaturabhängigkeit für die Asymmetrie der Linienintensitäten erwartet werden. Allerdings stand für die Messungen bei höheren Temperaturen nicht genügend

Probenmaterial zur Verfügung (ca. 40 mg anstelle der benötigten ca. 80 - 100 mg), und da die Intensität mit höherer Temperatur aufgrund des temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktors schnell abnimmt, konnten diese Messungen bisher nicht durchgeführt werden.

In der Tabelle 31 sind die aus dem Fit erhaltenen Mössbauer-Parameter für den Chlorido-Eisen(III)-10-phenylazacorrol-Komplex **59** den Ergebnissen an anderen Heterocorrolen **94-96**^[45] gegenübergestellt.

Tabelle 31: Mössbauer-Parameter von dpoeEFeCl mit E = Nph (**59**), O (**94**), S (**95**), Se (**96**) bei ähnlichen Temperaturen (15-20 K).^[45]

Verbindung	N ₄ -Kav. / Å ²	δ_{Fe} / mm·s ⁻¹ ^f	ΔE_Q / mm·s ⁻¹	$\Gamma_{1/2}$ / mm·s ⁻¹
dpoeOFeCl (94) ^b	6.86	0.184(1)	3.139(2)	0.197(2)
dpoeNphFeCl (59) ^{a,c,d,e}	6.98-7.01	0.181(22)	3.371(45)	0.318(34)
dpoeSFeCl (95) ^b	7.22	0.2661(9)	2.953(2)	0.187(1)
dpoeSeFeCl (96) ^b	7.36	0.3037(8)	2.857(1)	0.143(1)

Die Messung wurde mit ^aca. 40 mg reiner Substanz, ^bbei 20 K, ^cbei 15 K durchgeführt; ^dVerhältnis der Linienintensitäten 1:1.3; ^eWerte aus einem Fit mit Lorentz-Linien, ^fnormierte Werte ($\delta_{\text{Fe}} = \delta_{\text{exp}} + 0.121 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Gemäß dem Korrelationsdiagramm aus [118], welches die experimentell ermittelten Werte für die Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung für mehrere Porphyrinoide einordnet, kann aus einem Vergleich der Oxidations- und Spinzustand für den Komplex **59** bestimmt werden. Die gemessene Isomerieverschiebung von $\delta_{\text{Fe}} = 0.181(22) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 3.371(45) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ lassen somit auf einen Fe(III) *intermediate spin* ($S = 3/2$)-Fall schließen, in Übereinstimmung mit dem Oxidations- und Spinzustand, der auch für die von D. Sakow untersuchten Komplexe der Gruppe 16-Heterocorrole ermittelt wurde. Damit werden auch die Ergebnisse aus den EPR-Messungen (s. S. 123) bestätigt.^[45] Allerdings missglückt die Einordnung der für die Verbindung **59** bestimmten Mössbauer-Parameter in den von D. Sakow vorgeschlagenen Trend hinsichtlich der Größe der N₄-Kavität des Makrozyklus. Das liegt vermutlich an der unterschiedlichen Linienbreite der Lorentz-Linien in den vier für den Vergleich verwendeten Spezies, die auf das Vorhandensein mehrerer Fe(III)-Spezies oder langsamer Relaxationsprozesse hindeutet, wie dies auch bereits weiter oben im Kontext der unterschiedlichen Linienintensitäten im

Mössbauer-Spektrum diskutiert wurde. Für die Verbindung **59** mit $\Gamma_{1/2} = 0.318(34) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sind die beiden Resonanzlinien des Dublettsignals deutlich breiter (38-55 % Abweichung), als die in den Eisen(III)-Komplexen **94-96**. Ferner wird entsprechend der Größe der N₄-Kavität für **59** eine Quadrupolaufspaltung zwischen 2.953 und 3.139 mm·s⁻¹ erwartet. Mit einem ermittelten Wert von 3.371(45) mm·s⁻¹ weicht dieser jedoch stark davon ab. Umgekehrt verhält sich in **59** die Isomerieverschiebung, die für den kleineren Makrozyklus **94** überraschenderweise einen größeren Wert von 0.184(1) mm·s⁻¹ aufweist. Die Vorstellung die N₄-Kavitäten als Bezugssystem zu verwenden muss daher erweitert werden. Möglicherweise kommen die hier festgestellten signifikanten Abweichungen für die Verbindung **59** durch ein starkes *doming* bzw. größere Auslenkung des N5-Atoms aus der mittleren Corrolgerüstebene zustande (vgl. Tab. 29). Damit spielt neben der Größe des Makrozyklus vermutlich auch die konformative Situation im Molekül eine wichtige Rolle. Ein weiterer Aspekt für die ermittelten Diskrepanzen ist die Substitution des Heteroatoms in 10-Position in **59**, die zusätzlich das magnetische Verhalten der Substanz beeinflussen kann.

Grundsätzlich sind jedoch weitere temperaturabhängige Messungen mit mehr Substanz notwendig um ein besseres Signal-Rauschverhältnis zu erzeugen. Die geringere Streuung und höhere Intensität wird aller Wahrscheinlichkeit nach weitere Erkenntnisse bringen.

3.2.4 Mangan(III)-Chloridokomplexe der 10-Heterocorrole

Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie wird die Chlorido-Mangan(III)-Verbindung **57** untersucht. Dabei beobachtet man Protonenresonanzen, die sehr breit erscheinen (Abb. 83). Die Zuordnung der Resonanzen mit zweidimensionalen Spektren ist daher praktisch unmöglich. Analoge offenkettige sowie makrozyklische Mangan(III)-Komplexe werden bei der Auswertung der Spektren zur Orientierung herangezogen.^[45,119]

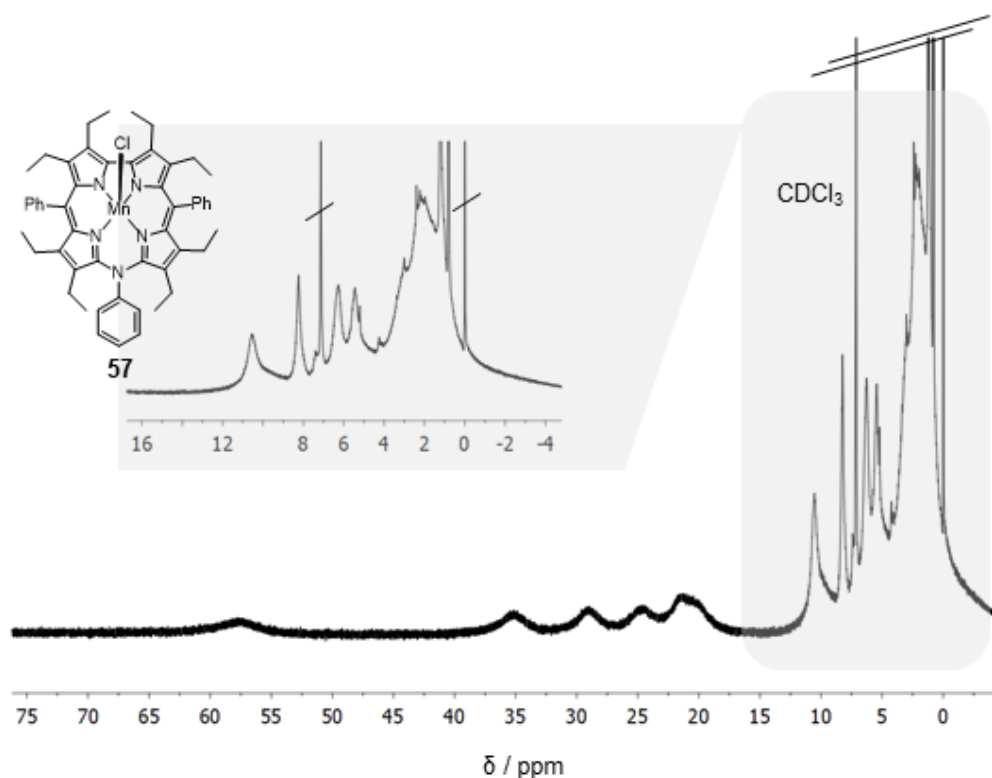


Abbildung 83: ^1H -NMR-Spektrum des Chlorido-10-Arylazacorrol-Mangankomplexes **57** (CDCl_3 , 300 MHz, RT).

Das Ergebnis der Messung liefert keine eindeutige Zuordnung der Protonensignale im Spektrum. Daher gilt das Interesse lediglich den Methylenprotonen, die diastereotop aufspalten und theoretisch acht Signale ergeben. Praktisch werden jedoch sechs Protonensignale im Bereich von 10 bis 65 ppm beobachtet. Die Integration der Signale ist mit einer besonderen Vorsicht zu interpretieren und diese ergibt hier, dass zwei der vier mittleren Signale auf eine Überlappung mit zwei weiteren Signalen hindeuten. Das würde einen möglichen Grund für die sechs statt acht beobachteten Signale für die Methylenprotonen liefern.

Tabelle 32: ^1H -NMR-Resonanzen der Methylenprotonen einiger Chlorido-Mangan(III)-Komplexe **97**, **98**, **57**, **99**.

Verbindung	oebdH ₂ MnCl (97) ^[119]	oeOMnCl (98) ^[119]	dpoeNphMnCl (57)	oeSMnCl (99) ^[45]
$\delta(-\text{CH}_2-)_{\text{max}}$ / ppm ^a	59.22	64.81	57.77	48.94
$\delta(-\text{CH}_2-)_{\text{min}}$ / ppm ^b	13.11	11.47	10.67	8.90

^amaximal tieffeldverschoben, ^bminimal tieffeldverschoben.

Das optische Spektrum von **57**, das in Dichlormethan aufgenommen wurde, unterscheidet sich deutlich von dem des fünffach koordinierten Chlorido-Eisen(III)-Komplexes **59** (Abb. 84). In der Summe ist das gesamte Spektrum von dpoeNphMnCl **57** im Vergleich zum Spektrum des korrespondierenden freien Liganden **53** rotverschoben. Besonders auffällig ist dabei die Soret-Bande, die sich als drei sehr stark überlagerte Absorptionsmaxima bei 378, 431 und 468 nm beschreiben lässt. In dem Q-Bandenbereich dominieren zwei von der Intensität schwache, dabei jedoch sehr breite Absorptionsmaxima bei 548 und 619 nm. Im Vergleich zu dem freien Liganden dpoeNphH₂ **53** gewinnen diese Hauptabsorptionsbanden in metallierten Spezies an Intensität.

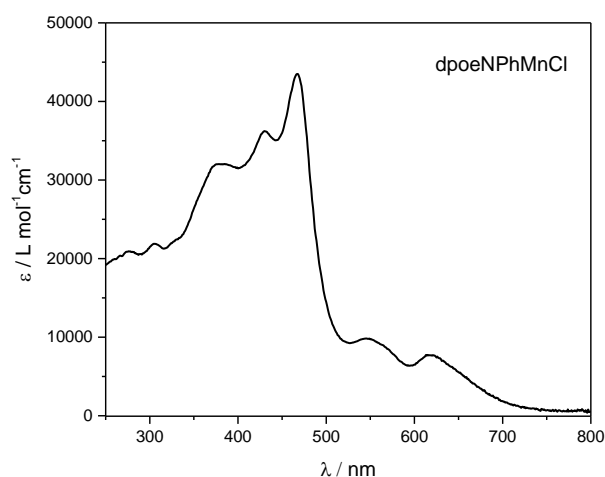


Abbildung 84: UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂) von dpoeNphMnCl **57**.

Die elektronischen Übergänge ähneln grundsätzlich den der offenkettigen 2,2-Bidipyrin- bzw. der 10-Heterocorrol-Mangan(III)-Komplexe (mit O und S als Heteroatom). Die Lagen der dazugehörigen Absorptionsbanden sind in der Tabelle 33 zusammengefasst.^[45,119] Die kontinuierliche Zunahme an Intensität der Hauptabsorptionsbanden zum längerwelligen Bereich in **58** steht jedoch auf den ersten Blick nicht im Einklang mit den Absorptionen in analogen Systemen auf Grund eines glockenähnlichen Verlaufs. Besonders auffällig ist das Absorptionsmaximum bei 468 nm in dpoeNphMnCl **57**, welches zum längerwelligen Bereich sehr schmal und scharf erscheint. Möglicherweise handelt es sich hier um eine Überlagerung der Soret-Bande, die durch die Verringerung der Symmetrie aufspaltet und einer zusätzlichen scharfen Bande bei 468 nm, die auf einen möglichen Ligand-Metall-Charge-Transfer-

Übergang hindeutet. Ähnliches Verhalten findet man im Chlorido-Mangan(III)-Octaethylcorrphycen **100** (478 nm).^[120]

Tabelle 33: Vergleich von Absorptionsbanden aus der Serie der Chlorido-Mangan(III)-Komplexe (CH₂Cl₂).

Verbindung	oebdH ₂ MnCl (97) ^[119]	dpoeOMnCl (58)	dpoeNphMnCl (57)	oeSMnCl (99) ^{[45],b}
λ_{SB} (nm) ^a	339, 399, 437, 505	331, 385, 424, 547	378, 431, 468	374, 421, 463
λ_{QB} (nm)	592, 722, 792	519, 554, 586, 633	548, 619	535, 640

^a Bezeichnet die Lage der Hauptabsorptionsbande (SB: Soret-Bande) sowie mögliche CT-Banden.

^b geschätzte Werte, können daher leichte Abweichungen von den tatsächlich gemessenen aufweisen.

Eine weitere Studie zum Austausch des Axialliganden an dem Mangan(III)-10-Thiacorrol oeSMnCl **99** beschäftigt sich mit dem Einfluss der Halogenide auf die Natur der elektronischen Übergänge. Laut dieser Studie sind die Axialliganden in der Lage die Intensität zu beeinflussen, die Lage der Banden bleibt jedoch weitestgehend unverändert.^[45] Daraus resultiert, dass die Grenzorbitale des Corrols im Wesentlichen durch das Mn(III)-Ion gestört werden. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse ist es notwendig eine vergleichsweise ähnliche Studie mit dem Chlorido-Mangan(III)-10-Azacorrolkomplex **57** durchzuführen, die jedoch kein Gegenstand dieser wissenschaftlichen Arbeit war.

Es ist gelungen durch flüssig-flüssig-Diffusion aus einem Gemisch von Dichlormethan mit Acetonitril Einkristalle zu erhalten. Die Messung, Lösung und Verfeinerung der Rohdaten von der Kristallstruktur zeigt den Isotyp zu dem korrespondierenden dpoeNphFeCl-Komplex **59**, welcher *triklin* in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Dabei besetzen zusätzlich vier Acetonitrilmoleküle die Elementarzelle. Im Gegensatz zu dem Chlorido-Eisen(III)-Komplex **59** befindet sich nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 85).

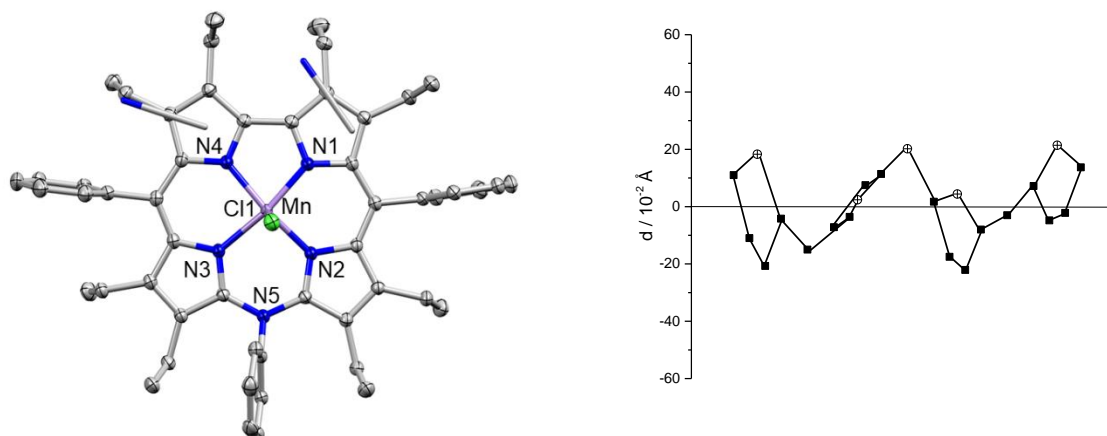


Abbildung 85: Molekülstruktur des Mangan-10-Azacorrols **57** mit Cokristallisaten (links) (Acetonitrilmoleküle als *capped sticks* abgebildet, die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte) und dazugehöriger Konturplot (rechts) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate und Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Die beobachtete *doming*-Konformationsmode dominiert neben dem ausgeprägten *ruffling* den Grad der Verzerrung von dem Corrol-Rückgrat (Abb. 85, rechts). Diese Beobachtung ist interessant, denn im Gegensatz zu **57** findet man in der Regel in Mangan(III)-Porphyrinen eine Sattelstruktur.^[121] Diese Besonderheit ist auf die fehlende Methinbrücke in **57** zurück zu führen.

Die Auslenkung des jeweiligen Stickstoffatoms bezüglich der mittleren $C_{18}N_5$ -Ebene liegt im Bereich zwischen $+0.04 \text{ \AA}$ und $+0.21 \text{ \AA}$ und zeigt damit, dass das *doming* stärker ausfällt als im korrespondierenden Chlorido-Fe(III)-Analogon **59** (vgl. Tab. 29).

In der Tabelle 34 sind einige kristallografische Daten ausgewählter Mn(III)-10-Heterocorrolkomplexe zusammengefasst. Der Vergleich ist nur bedingt möglich, da unterschiedliche Substitutionen im Festkörper für repulsive Wechselwirkungen sorgen können. Als Ergebnis solcher Wechselwirkungen können veränderte N_4 -Kavitäten, Bindungswinkel sowie Bindungslängen beobachtet werden.

Erwartungsgemäß nehmen die gemittelten Mn-N-Abstände mit steigender Größe der N_4 -Kavität zu. Die üblichen Mn-Cl-Bindungslängen in Mangancorrolen bzw. in Porphyrinen liegen im Bereich $2.310\text{--}2.389 \text{ \AA}$ ^{[122][123]} Die Mn-Cl-Bindungslänge in **57** beträgt $2.402(0) \text{ \AA}$ und ist damit um 1.4 % länger als in *oeOMnCl* **98**. Ähnlich wie für die Fe(III)-Komplexe steht die Mn-Cl-Bindungslänge für den Komplex *dpoeNphMnCl* **57** im Widerspruch zu den theoretischen Grundlagen aus der

Porphyrinchemie. Für den Komplex **57** wird eine Mn-Cl-Bindungslänge im Bereich 2.366-2.370 Å erwartet. Der Abstand zwischen dem Metallzentrum und der mittleren Ebene der N₄-Kavität ist in dem 10-Oxacorrolkomplex **98** mit 0.439 Å am größten. Das ist nicht verwunderlich, denn die Ursache dafür ist, dass mit größerem Flächeninhalt der N₄-Kavität in 10-Azacorrolen bzw. 10-Thiacorrolen dem Zentralatom mehr Platz zur Verfügung steht.

Tabelle 34: Vergleich ausgewählter, kristallografischer Kenngrößen einiger Chlorido-Mangan(III)-10-Heterocorrolkomplexe **98**, **57**, **99**, **101**.

Verbindung	oeOMnCl (98) ^[119]	dpoeNphMnCl (57)	oeSMnCl (99) ^[45]	dpoeSMnCl (101) ^[45]
Mn-N ^a / Å	1.873(-) 1.954(-)	1.922(9) 1.950(7)	1.935(3) 1.983(3)	1.953(2) 1.975(2)
Mn-Cl / Å	2.370(-)	2.402(0)	2.368(0)	2.366(9)
out of plane / Å ^b	0.439	0.369	0.361	0.353

^a gemittelte Bindungslängen (Mn-N1/N4 bzw. Mn-N2/N3); ^b beschreibt den Abstand zwischen dem Metallzentrum und der mittleren Ebene der N₄-Kavität.

Die Moleküle von **57** ordnen sich im Kristall zu leicht versetzten Schichten, in denen die Komplexe antiparallel zueinander ausgerichtet sind (Abb. 86). Dabei wird als Bezug die Mangan-Chlor-Achse herangezogen. Die kokristallisierten Acetonitrilmoleküle befinden sich in den Zwischenräumen der cofacialen Komplexe. Die Moleküle in Schichten lassen sich mit der ABAB-Abfolge beschreiben, in denen der Abstand zwischen den C₁₈N₅-Ebenen 4.880 Å bzw. 7.047 Å beträgt. In der jeweiligen Schicht sind die Corrolgrundgerüste alternierend um 180 ° zueinander verdreht. Die M-M-Abstände innerhalb einer Schicht sind sehr lang und betragen 7.842 Å bzw. 8.727 Å.

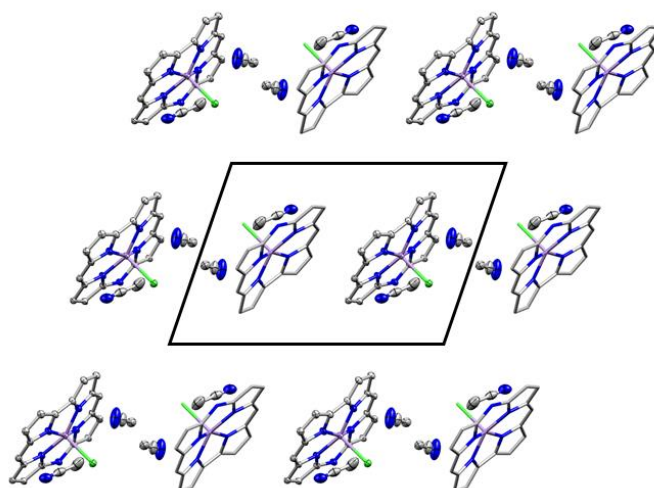


Abbildung 86: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphMnCl **57** mit Blick entlang der b-Achse (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten nicht gezeigt).

Dieses verdeutlicht der Blick eines Kristallstrukturausschnitts entlang der c-Achse, welcher leicht zueinander versetzte Säulen illustriert (Abb. 87). Wie bereits erwähnt, sind darüber und darunter gelegene Moleküle um 180 ° zueinander gedreht, wie in dem korrespondierenden dpoeNphFeCl-Komplex **59**.

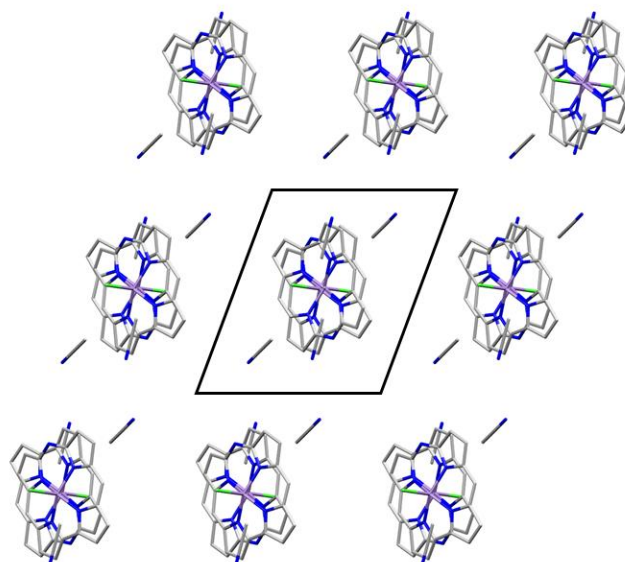


Abbildung 87: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphMnCl **57** mit Blick entlang der c-Achse (β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Die strukturellen Ähnlichkeiten der Komplexe **57** und **59** können mit Hilfe der kristallografischen Daten belegt werden. Aus der Festkörperstruktur des Chlorido-Fe(III)-Komplexes **59** geht ein außergewöhnliches Verhalten des Phenylringes in der 10-Position hervor. Dieser lenkt sehr stark aus der mittleren C₁₈N₅-Ebene aus, während die Atome der C5 bzw. C15-Phenylringe in der mittleren Gerüstebene verbleiben (Abb. 88). Vergleicht man die Abstände zwischen der mittleren C₁₈N₅-Ebene und dem C_{ph}N₅-Kohlenstoffatom in beiden Komplexen, so beträgt der Abstand in dpoeNphMnCl **57** 1.044 Å und ist um 0.129 Å kürzer als in **59**. Die Winkelanalyse zeigt wie in dem Fall von **59**, dass die Summe aller drei Winkel 355.6 ° beträgt. Demzufolge handelt es sich hier um ein nahezu trigonal-planares System.

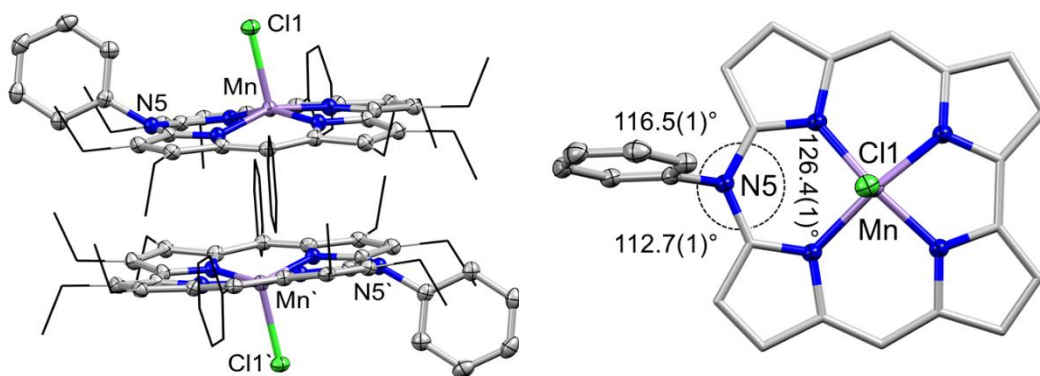


Abbildung 88: Ein Kristallausschnitt der dimerbildenden Einheit von **57** als Seitenansicht (links) und dessen reduzierte Molekülstruktur mit Winkelangaben um das Stickstoffatom in der 10-Position (rechts) (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt, bzw. teils als Ellipsoide bzw. als wireframe abgebildet)

Die Verbindung dpoeOMnCl **58** wurde analog zu dpoeNphMnCl **57** mit den bekannten spektroskopischen Methoden charakterisiert. Die Untersuchung in Lösung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie liefert ein erwartetes Bild einer paramagnetischen Mn(III)-Spezies, dessen Protonenresonanzen aufgrund der veränderten Symmetrie diastereotop aufspalten. Die Protonensignale sind teilweise schwach und erscheinen sehr breit (Abb. 89).

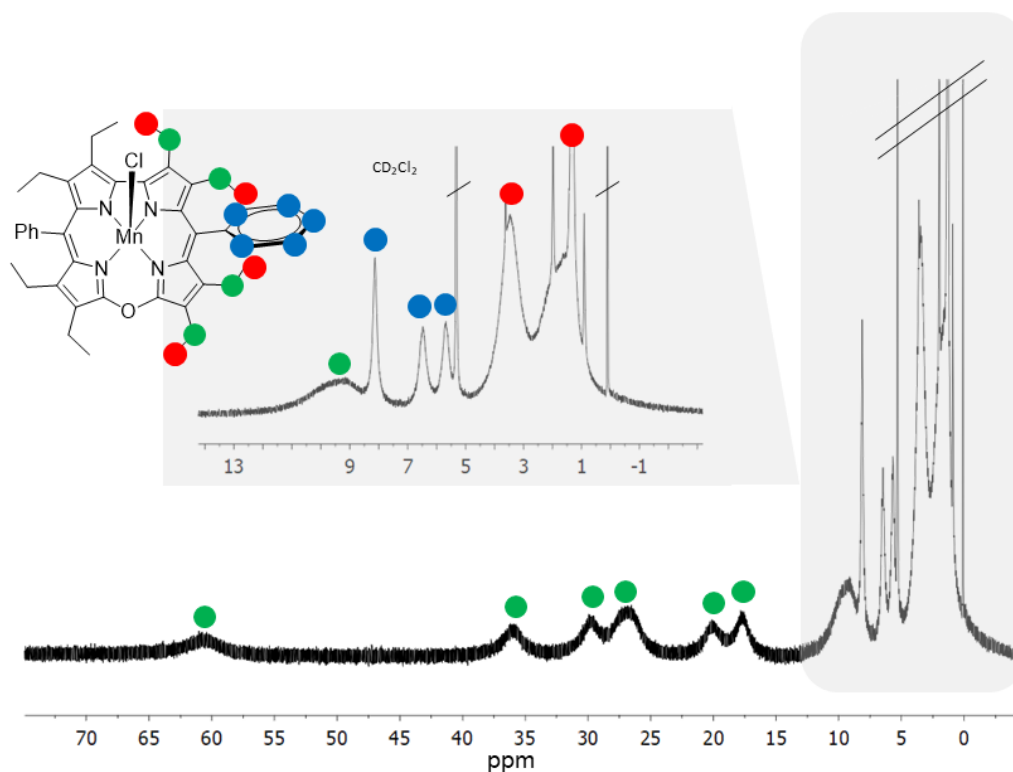


Abbildung 89: ^1H -NMR-Spektrum des 10-Oxacorrol-Mangankomplexes **dpoeOMnCl 58**. (CD_2Cl_2 , 300 MHz, RT).

Alle Resonanzen im Spektrum werden im positiven Bereich beobachtet. Die Signale der Methylenprotonen sind am stärksten tieffeldverschoben und man findet diese im Bereich 9.35-60.53 ppm. Im literaturbekannten Komplex **oeOMnCl 98** sind die Signale der Methylenprotonen insgesamt deutlich tieffeldverschoben (11.47-64.81 ppm), somit wird der zunächst vernachlässigte Einfluss der *meso*-Phenylgruppen sichtbar.^[119]

Der Einfluss zusätzlicher Substitution in den *meso*-Positionen durch die Phenylringe wird mit Hilfe der optischen Spektren untersucht. Vom Habitus her sind die optischen Spektren der Verbindungen **98** und **58** gleich.^[119] Dabei fällt die Soret-Bande auf, die im Vergleich zum freien Liganden **53** in drei weitere Banden aufspaltet. In beiden Mangan(III)-Komplexen wird durch den Vergleich der Intensitäten des Hauptabsorptionsmaximums und der intensivsten Bande bei 635 nm aus dem Q-Bandenbereich der polyenartige Charakter der Verbindung **98** deutlich sichtbar. Die Intensität dieser Bande in beiden Verbindungen entspricht über 50 % der der Soret-Bande bei 381 nm bzw. bei 385 nm.

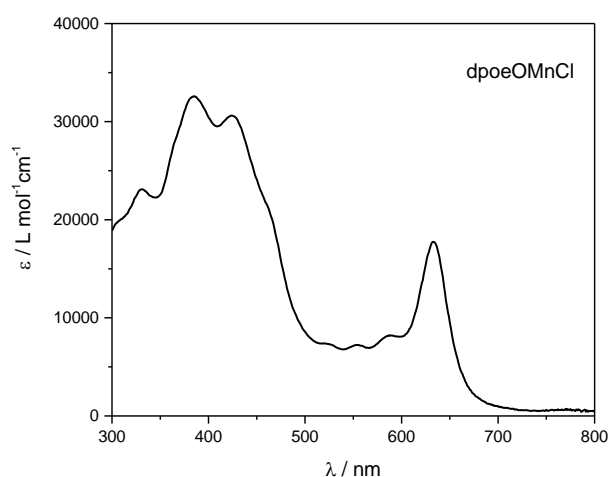


Abbildung 90: UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2) von dpoeOMnCl **58**.

Die Lage der Hauptabsorptionen weichen für die Metallkomplexe **58**, **98** nur geringfügig voneinander ab. Für die *meso*-substituierte Verbindung liegt die Hauptabsorptionsbande im Bereich 331-424 nm und für oeOMnCl **98** bei 341-422 nm. Die stärkste Q-Bande bei 635 nm wird in beiden Spektren beobachtet. Die leicht hypsochrome Verschiebung der Hauptabsorptionen in dem vollständig substituierten 10-Oxacorrol **58** zeigt, dass wie vermutet die orthogonal stehenden Phenylringe kaum einen Einfluss auf das 18- π -Elektronensystem ausüben.

Die röntgenkristallografische Untersuchung erfolgte an einem Einkristall, welcher durch flüssig-flüssig-Diffusion aus einem Gemisch von Dichlormethan mit Acetonitril erhalten wurde. Die Verbindung **58** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül und zwei weiteren cokristallisierten Acetonitrilmolekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 91). Das gesamte Corrolgrundgerüst inklusive der Substituenten ist fehlgeordnet, was die darauffolgende Diskussion der kristallografischen Daten erschwert.

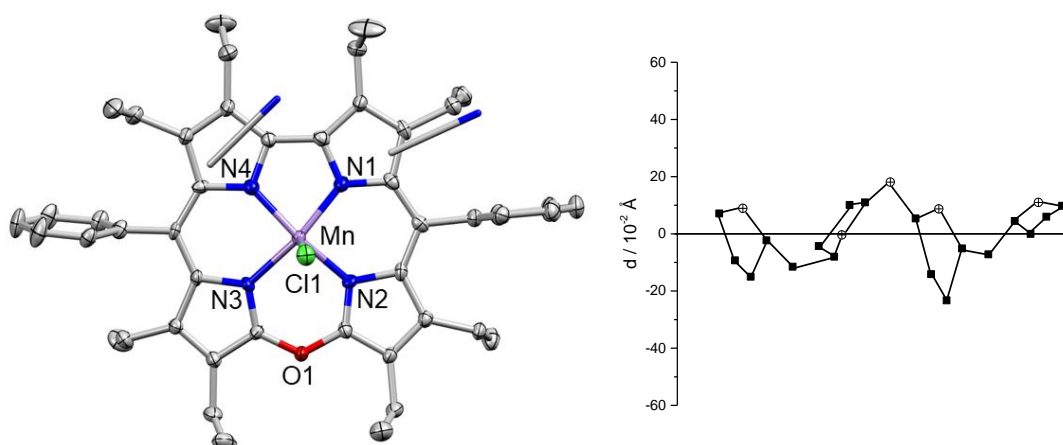


Abbildung 91: Molekülstruktur des Manganoxacorrols dpoeOMnCl **58** mit zwei kokristallisierten Molekülen Acetonitril (links) (Acetonitrilmoleküle als *capped sticks* abgebildet, die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte), sowie der dazugehörige Konturplot (rechts) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate und Stickstoffatome bzw. Sauerstoffatom als Kreise mit Kreuz illustriert).

Anhand des Konturplots ist ersichtlich, dass die Fünfachkoordination, wie bereits für die anderen Fälle beschrieben, bei der Konformationsanalyse eine Kombination aus einem beachtlichen *ruffling* mit einem prägendem *doming* liefert. In der Tabelle 35 sind die Auslenkungsparameter bezüglich der mittleren Corrolgerüstebene der drei Chloridokomplexe zusammengefasst.

Tabelle 35: ausgewählte Auslenkungsparameter zur mittleren C₁₈N₄E (O, N)-Gerüstebene von Chlorido-10-Heterocorrolkomplexen **57-59** (+ bzw. - ist lediglich das Vorzeichen in Bezug auf die C₁₈N₅-Ebene)

Verbindung	dpoeOMnCl (58)	dpoeNphFeCl ^a (59)	dpoeNphMnCl (57)
max. Auslenkung / Å	+0.18-0.23	+0.29-0.26	+0.21-0.22
E(O,N)-C ₁₈ N ₄ / Å	+0.18	+0.29	+0.20
N1-C ₁₈ N ₄ E(O,N) / Å	+0.08	+0.09	+0.21
N2-C ₁₈ N ₄ E(O,N) / Å	0.00	+0.06	+0.04
N3-C ₁₈ N ₄ E(O,N) / Å	+0.08	+0.04	+0.02
N4-C ₁₈ N ₄ E(O,N) / Å	+0.11	+0.06	-0.18
C5 / C15- C ₁₈ N ₄ E(O,N) / Å	-0.11 / -0.07	-0.07 / -0.07	-0.03 / -0.15

^a gemittelte Werte für beide Konformationsisomere.

Der Vergleich der Auslenkungsparameter aus der Serie der Chloridokomplexe zeigt, dass in allen drei Komplexen die Gerüstverzerrung recht ähnlich mit maximalen Auslenkungen von $+0.29$ - 0.26 Å ausfällt. Die Gegenüberstellung der Gerüstdeformationen der Komplexe soll neue Erkenntnisse über die Stärke des *doming* bzw. *ruffling* in den Komplexen bringen. Anhand der Auslenkungsparameter für die N1-N4-Atome ist zu sehen, dass die ermittelten Werte keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Das wiederum spricht für eine ähnlich starke Wölbung der Makrozyklen. Ebenso werden keine Besonderheiten bei der Gegenüberstellung der Auslenkungsparameter der *meso*-Positionen beobachtet.

Der Blick in die Kristallstruktur von **58** entlang der a-Achse zeigt zum Chlorido-Mn(III)-Komplex **57** einen ähnlichen Aufbau, in dem sich die Moleküle in Strängen zu leicht versetzten Schichten anordnen (Abb. 92). Bevorzugt lagern sich die Acetonitrilmoleküle in den Halbräumen des Chloridoliganden ein. Die Komplexe innerhalb eines Stranges orientieren sich gleich und entgegengesetzt zu den Molekülen aus den benachbarten Schichten. Die Schichten liegen analog zu dem 10-Azacorrol **57** in der ABAB-Abfolge mit den Abständen von 4.973 und 7.142 Å. Die M-M-Abstände sind sehr lang und betragen 8.011 bzw. 8.351 Å. Somit werden die attraktiven π,π -Wechselwirkungen als höchstens sehr schwach eingestuft.

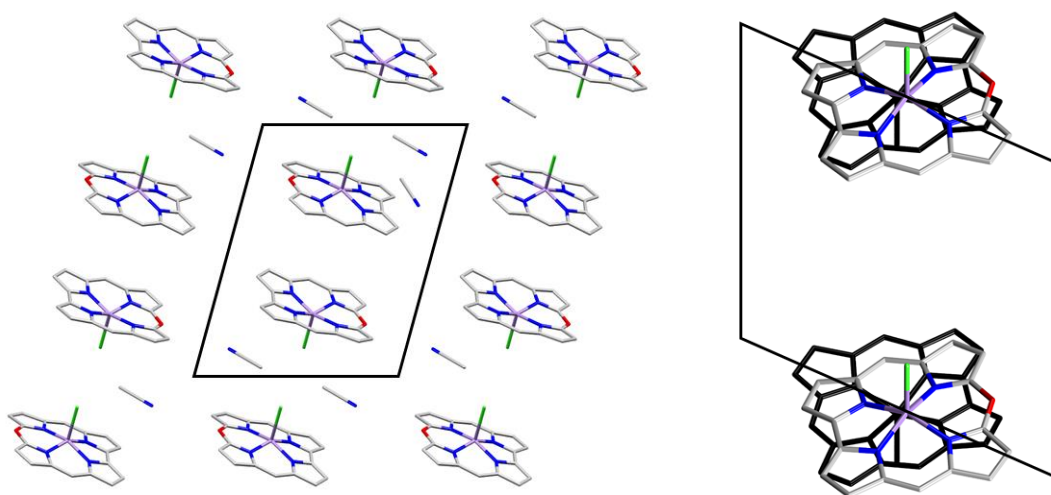


Abbildung 92: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeoMnCl **58** mit Blick entlang der a-Achse (links), sowie entlang der c-Achse (rechts) (β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Der Blickwinkel entlang der c-Achse innerhalb eines beliebigen Kristallausschnitts zeigt eine säulenartige Struktur im Aufbau, aus dem die entgegengesetzte Orientierung der Komplexe im Stapel erkennbar ist. Im Gegensatz zu den Molekülen im Kristall von dpoeNphMnCl **57** (vgl. Abb. 87), welche vollständig in der Zelle liegen, halbieren die Achsen die Komplexe in **58**.

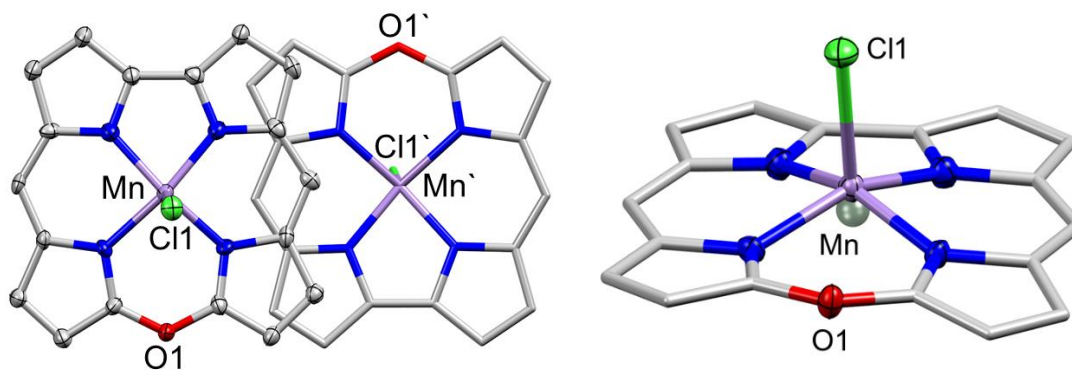


Abbildung 93: Die Aufsicht (links) der „dimerbildenden Einheit“ aus der Kristallstruktur von dpoeOMnCl **58**, sowie die Visualisierung des Zentroids innerhalb der N₄-Kavität (rechts) (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

In der „dimerbildenden Einheit“ packen die Moleküle mit der konkaven Seite und sind dabei sehr stark zueinander versetzt. Die geringe Überlappung der Corrolgrundgerüste spiegelt sich in den großen Abständen zwischen den Molekülen wieder, was bereits oben diskutiert wurde. Die gemittelten Mn-N-Bindungslängen mit 1.899(4) und 1.945(4) weichen nur geringfügig von denen des oeOMnCl **98** (1.873 und 1.954 Å) ab.^[119] Die Mn-Cl-Bindungslänge mit 2.374(2) Å korreliert mit denen der literaturbekannten Mn-Cl-Verbindungen. Erwartungsgemäß weicht die Lage des Zentralatoms durch das *doming* von der Mitte des Makrozyklus (out of plane) stark ab. Für **58** ist diese Abweichung mit einem Wert von 0.411 Å dabei auffällig groß (vgl. Tab. 34). Dieser Umstand ist möglicherweise auf die geringere Größe des Makrozyklus von 10-Oxacorrolen im Vergleich zu den größeren 10-Aza- bzw. 10-Thiacorrolen zurückzuführen.

3.2.5 Cobalt(II)-Komplexe der 10-Heterocorrole

Im Rahmen diverser Studien in unserem Arbeitskreis zum Erhalt und der vollständigen Charakterisierung von Cobalt-10-Heterocorrolen ist deren Synthese zwar gelungen, aber die hohe Reaktivität solcher Komplexe erschwert die Isolierung der Verbindungen.^[124,45] Bekannt ist eine Serie von Cobalt-10-Heterocorrolen mit den

Heteroatomen aus den schweren Homologen der Gruppe-XVI. Die hohe Reaktivität solcher Verbindungen gegenüber Feuchtigkeit und der Anwesenheit von Sauerstoff konnte unter anderem mit Hilfe röntgenkristallografischer Untersuchungen gezeigt werden.^[59] Hier ist es gelungen, eines der Folgeprodukte der Cobaltmetallierung zu isolieren. Dabei handelte es sich um das Cobalt-Norbilatriendion **102** (Abb. 94). Besonders interessant in dieser Verbindung ist der Abstand zwischen den Sauerstofftragenden α -Kohlenstoffatomen, der außergewöhnlich kurz ist (3.347 Å). Das liegt vor allem daran, dass die starre Bipyrrolbrücke kaum Ausweichmöglichkeiten für die α -Kohlenstoffatome mit den daran gebundenen Sauerstoffatomen bietet. Der kurze Abstand von 3.347 Å liegt innerhalb der Summe der *van-der-Waals-Radien* zweier Kohlenstoffatome.^[125]

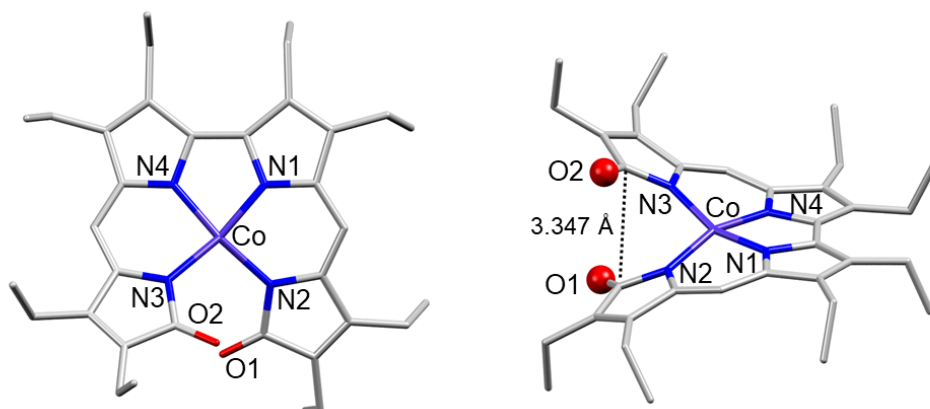
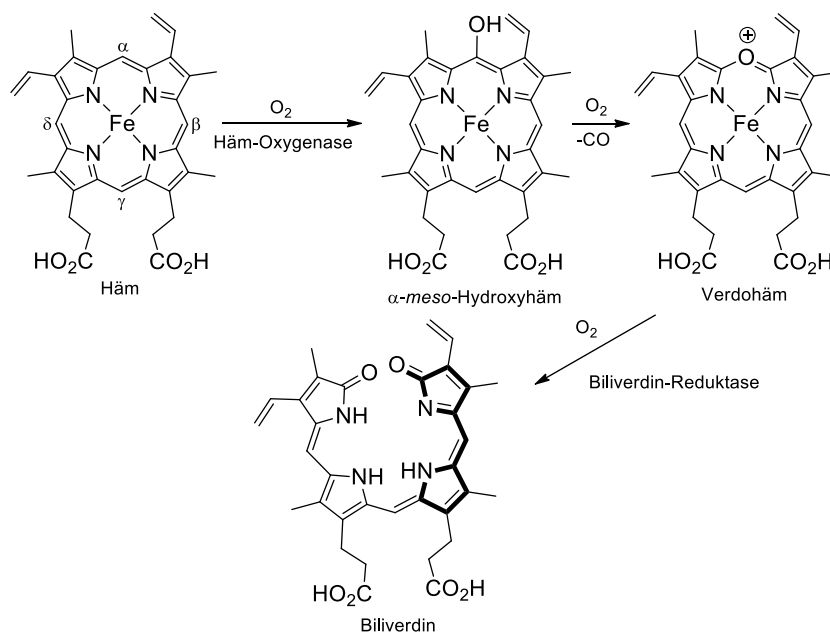


Abbildung 94: Molekülstruktur des Cobalt-Norbilatriendions **102** in der Aufsicht (links) mit dazugehöriger Seitenansicht (rechts).^[59]

Wie lässt sich jedoch die Instabilität der Cobalt(II)-10-Heterocorrole gegenüber Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff mechanistisch erklären? Ein Ansatz dafür stellt die mehrstufige enzymatische Oxidation des Häms zu Biliverdin dar (Schema: 34).



Schema 34: Intermediate des enzymatischen Abbaus von Häm zu Biliverdin.^{[119,126,127][128]}

Unter der Einwirkung des Enzyms Häm-Oxygenase findet zunächst eine α -meso-Hydroxylierung am Häm statt. Das Intermediat α -meso-Hydroxyhäm reagiert darauf mit aktiviertem Sauerstoff zum Verdohäm unter der Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid und wird in einem weiteren enzymatischen Prozess durch Biliverdin-Reduktase unter Verlust des Zentralatom zum Biliverdin umgesetzt.^[119] Eine gezielte Reaktivitätsstudie von L. Balch et al. an den meso-freien Fe(II) und Cu(II)-Porphyrinen zur Ringöffnungsreaktion mittels Sauerstoff unter reduktiven Bedingungen zeigt eine hohe Reaktivität der verbrückenden Kohlenstoffatome.^[126]

Die eigenen Studien zur Synthese der Cobalt-10-Heterocorrole erforderten eine Reihe an Anpassungen, um die Cobalt(II)-Komplexe für die darauffolgende Charakterisierung zumindest für eine kurze Dauer zu sichern. Dabei stand die Aufgabe im Fokus, ein passendes Lösungsmittelgemisch zu finden, welches die vermutlich autokatalytische Zersetzung verlangsamt oder zumindest nicht beschleunigt. Die optimale Kombination wurde in einem Gemisch aus Toluol mit wenig Methanol gefunden. Die Verwendung von chlorhaltigen Lösungsmitteln erwies sich dagegen als kontraproduktiv und beschleunigte eher die Zersetzung des Makrozyklus.

Das UV/Vis-Spektrum von dpoeNphCo **60**, welches in entgastem Toluol aufgenommen wurde (Abb. 95), zeigt einen ähnlichen Trend der Absorptionen des freien Liganden mit einer Hauptabsorptionsbande bei 419 nm und neben den zahlreichen schwachen Banden aus dem Q-Bandenbereich eine relativ starke Bande bei 581 nm. Dabei ist die Soret-Bande im Vergleich zum freien Liganden **53** um 42 nm

hypsochrom verschoben. Die intensivste Q-Bande findet man dagegen um 41 nm in den längerwelligen Bereich verschoben.

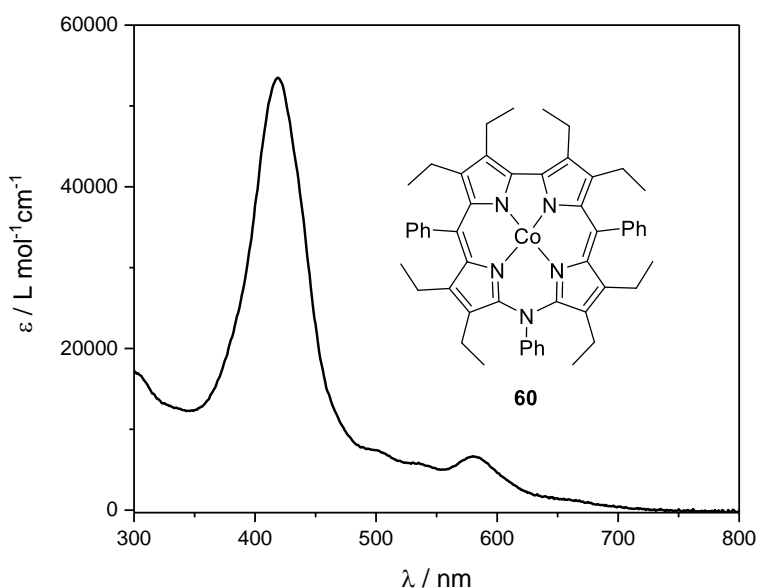


Abbildung 95: UV/Vis-Spektrum (Toluol) des 10-Phenylazacorrins-Cobaltkomplexes dpoeNPhCo **60**.

Der systematische Vergleich der optischen Spektren mit den bereits literaturbekannten Cobalt(II)-10-Heterocorrinen ist aufgrund der Verwendung verschiedener Lösungsmittel zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren schwierig. Nichtsdestotrotz werden diese UV/Vis-Spektren zur allgemeinen Orientierung verwendet (Tab. 36).

Tabelle 36: Zusammenfassung von Absorptionsbanden aus der Serie der Cobalt(II)-10-Heterocorrine **103**, **60**, **104**, **105** (CH₂Cl₂).^[124]

Verbindung	oeOCo (103)	dpoeNphCo (60) ^c	oeSCo (104)	oeSeCo (105)
λ_{SB} (nm) ^a	389	419	406	412
λ_{QB} (nm) ^b	504, 579	500, 536, 581	518, 557, 631	523, 612, 713

^a Bezeichnet die Lage der Hauptabsorptionsbande (SB: Soret-Bande); ^b Bezeichnet die Lage der Q-Banden; ^c Zur Messung wurde Toluol verwendet.

Die optischen Spektren aus der Serie an *meso*-freien Cobalt(II)-10-Heterocorrinen zeigen zunächst eine Abhängigkeit der Lagen der Absorptionsbanden von der effektiven Konjugationslänge des aromatischen 18- π -Systems, wobei sich diese Länge über die eingeführten Heteroatome in der Position 10 steuern lässt. Der Trend geht dahin, dass mit der steigenden Größe der N₄-Kavität von O über S bis hin zu Se sowohl die Soret-Banden als auch der Q-Bandenbereich bathochrom verschoben werden. Die Hauptabsorptionsbande von dpoeNphCo **60** zeigt mit 419 nm die größte

Verschiebung zum energieärmeren Wellenlängenbereich von allen Cobalt(II)-Komplexen. Dabei sind die Interaktionen mit dem Lösungsmittel Toluol bzw. der mögliche Einfluss der drei Phenylringe in den *meso*-Positionen nicht bekannt und dürfen daher bei der Betrachtung nicht außer Acht gelassen werden. Die Q-Banden von **60** folgen dagegen dem allgemeinen Trend, nach dem deren Lagen den Platz zwischen dem 10-Oxacorrol **103** und des 10-Thacorrol **104** einnehmen.

Von dem Komplex **60** wurde ein ^1H -NMR-Spektrum in Chloroform gemessen (Abb. 96), welches dreizehn zum Komplex gehörende Protonensignale zeigt. Wie bereits bei den anderen Cobalt(II)-10-Heterocorrolen beobachtet^[45,124], fehlt die diastereotopie Aufspaltung, was für das Vorliegen eines planaren Co(II)-Komplexes mit Vierfachkoordination am Cobalt-Zentrum spricht. Die erneute Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums derselben Probe nach 5 Tagen in Lösung zeigt ein völlig neues Spektrum mit deutlich weniger signifikanten Protonensignalen, die sich im Wesentlichen im Bereich von -2 ppm - 12 ppm konzentrieren, während sich die Protonensignale der ersten Messung im Bereich von -4 ppm – 28 ppm wiederfinden.

Diese Problematik thematisiert *J. Rösner* in seiner Masterarbeit zum Erhalt von Cobalt(II)-10-Heterocorrolen. Dabei untersucht er die Langzeitstabilität einer Probe mit einem Cobalt-10-Thiacorrol im halogenierten Lösungsmittel und findet heraus, dass nach 10 Tagen viele der ursprünglichen Protonenresonanzen verschwunden sind und dafür viele neue Protonenresonanzen mit in etwa ganzzahligen Verhältnissen entstanden sind.^[124]

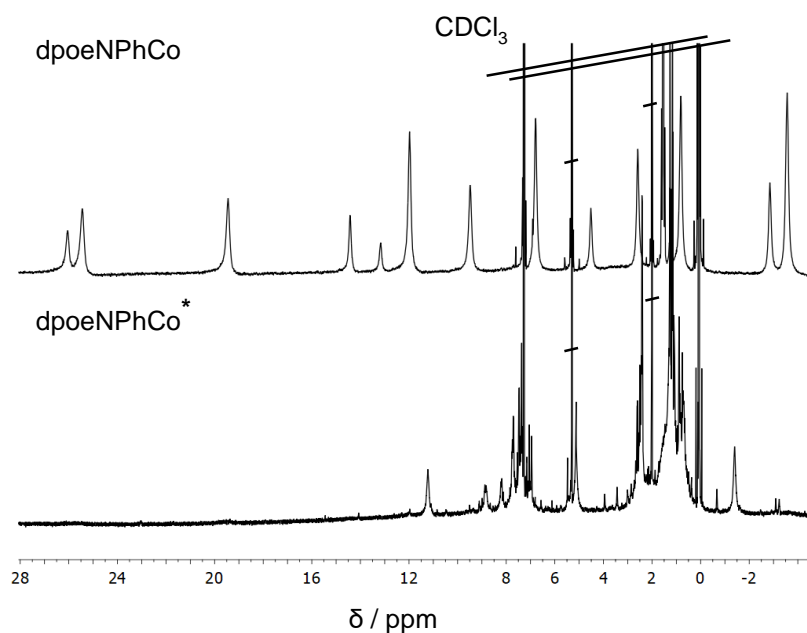


Abbildung 96: ¹H-NMR-Spektren des 10-Arylazacorrol-Cobaltkomplexes dpoeNphCo **60** (CDCl₃, 300 MHz, RT) sowie seines oxidierten Produktes dpoeNphCo* **60** nach 5 d in Lösung (CDCl₃, 500 MHz, RT).

In dem Fall von dpoeNphCo **60** reichen bereits fünf Tage Lagerzeit der Probe um die nahezu vollständige Zersetzung des Makrozyklus unter den sauren Bedingungen zu beobachten. Von dem Produkt der Abbaureaktion wurde ein optisches Spektrum aufgenommen und mit der ursprünglichen Messung verglichen (Abb. 97). Es ist offensichtlich, dass es sich bei dem UV/Vis-Spektrum nicht um ein porphyrinoides System mit einer charakteristischen Soret-Bande und einer Vielzahl an schwächeren Banden im längerwelligen Bereich handelt. Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen eine Reihe an unbekannten Produkten, welche im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit weiter untersucht wurden.

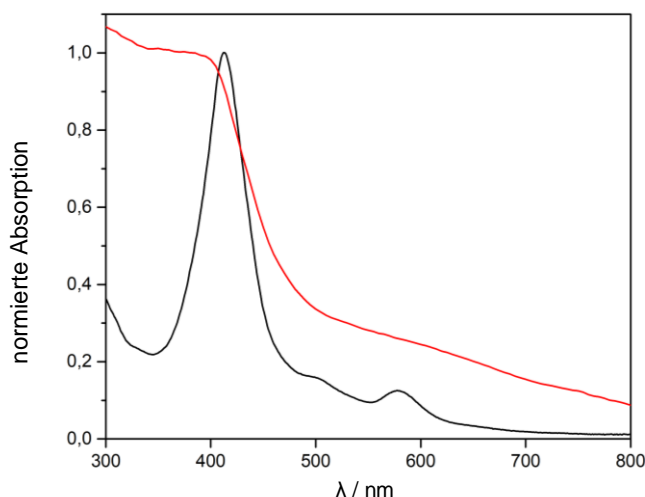


Abbildung 97: UV/Vis-Spektren (CH_2Cl_2) des 10-Arylazacorrol-Cobaltkomplexes dpoeNPhCo **60** mit dem dazugehörigen Produkt der Abbaureaktion.

Auf der Grundlage der symmetrischen Gegebenheit des Cobalt(II)-Komplexes **60** werden zunächst vierzehn Protonensignale erwartet. Tatsächlich beobachtet man lediglich dreizehn Protonenresonanzen (Abb. 98). Messungen im Tieffeld bzw. außerhalb des ursprünglich gewählten Messbereichs ergaben keine weiteren Signale. Eine mögliche Ursache für das vermeintliche Fehlen eines Signals ist, dass einige der aromatischen Protonenresonanzen miteinander überlappen. Eine ausführliche Analyse der Integrale bietet unglücklicherweise viel Spielraum zur Interpretation der Protonensignale. Eine der plausibleren Möglichkeiten in Anbetracht der Integralverhältnisse sowie einer bereits mithilfe eines ^1H -NMR-Spektrums beschriebenen 10-Heterocorrolspezies^[45] stellt die Auswertung des Spektrums dar, bei der die Signale der Methylprotonen bei -3.56, 0.81, 6.78 und 11.9 ppm zu finden sind. Die vier Protonensignale für die Methylenprotonen werden den Resonanzen bei -2.85, 19.4, 25.4 und 26.0 ppm zugeordnet. Die restlichen Protonenresonanzen bei 2.58, 4.51, 9.48, 13.2 und 14.4 ppm gehören aller Wahrscheinlichkeit nach dem aromatischen Bereich an. Die Protonenverschiebungen in Co(II)-*l.s.*-Porphyrinen (oepCo: $\beta\text{-CH}_2$: 8.75 ppm, $\beta\text{-CH}_3$: 6.07 ppm; tppCo: α :-13.16 ppm, *m*:- 9.96 ppm, *p*-Ph: 9.75 ppm) unterscheiden sich stark von denen der Co(II)-Heterocorrole.^[129] Laut L. Xiujing et al. sind die entsprechenden Verschiebungen der Resonanzen für Co(II)-Porphyrine größtenteils mit dipolarer Wechselwirkung erklärbar. Offensichtlich spielt dagegen im Fall des Co(II)-10-Azacorrols **60** sowie anderer 10-Heterocorrole die räumliche Position des Cobalt(II)-Ions in der Koordinationssphäre durch die veränderte

Größe der N₄-Kavität eine entscheidende Rolle für die Lage der Protonenresonanzen in ¹H-NMR-Spektren.^[45]

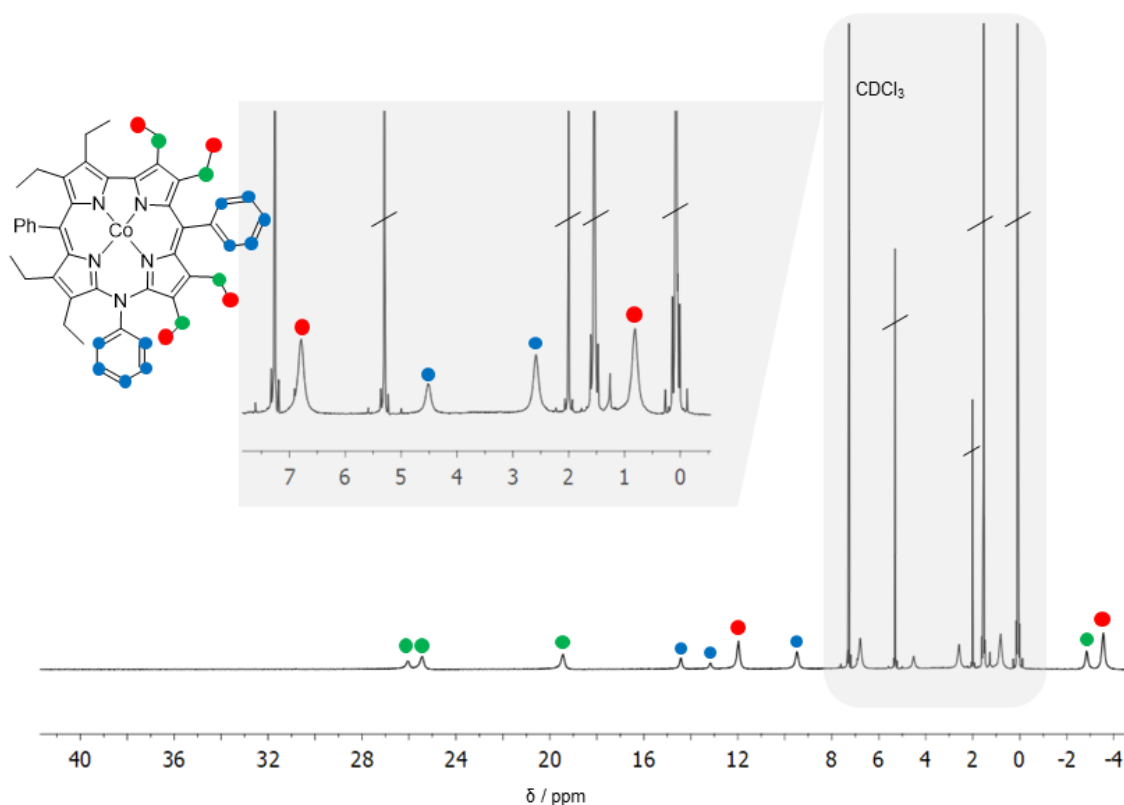


Abbildung 98: ¹H-NMR-Spektrum des 10-Arylazacorrol-Cobaltkomplexes dpoeNPhCo **60** (CDCl₃, 300 MHz, RT).

Mit Hilfe der EPR-Spektroskopie soll die Elektronenkonfiguration von dpoeNphCo **60** ermittelt werden. Aufgrund eines möglichen Abbaus des Makrozyklus in halogenierten Lösungsmitteln erfolgte die Messung in entgastem Toluol bei 10 K. Für die Probe werden laut der Multiplizitätsformel $2nI+1$ mit n = Anzahl der Nachbarkerne und $I = 1$ für die pyrrolischen ¹⁴N-Atome die Aufspaltung des Signals in 9 Linien erwartet. Unter der Voraussetzung, dass das Cobalt(II)-Ion in einer nahezu quadratisch-planaren Umgebung vorliegt, sollte dieser als *low spin* d⁷-Fall mit einem ungepaarten Elektron stabilisiert werden. In der Abbildung 99 ist das gemessene EPR-Spektrum mit der dazu gehörigen, vorläufigen Simulation dargestellt.

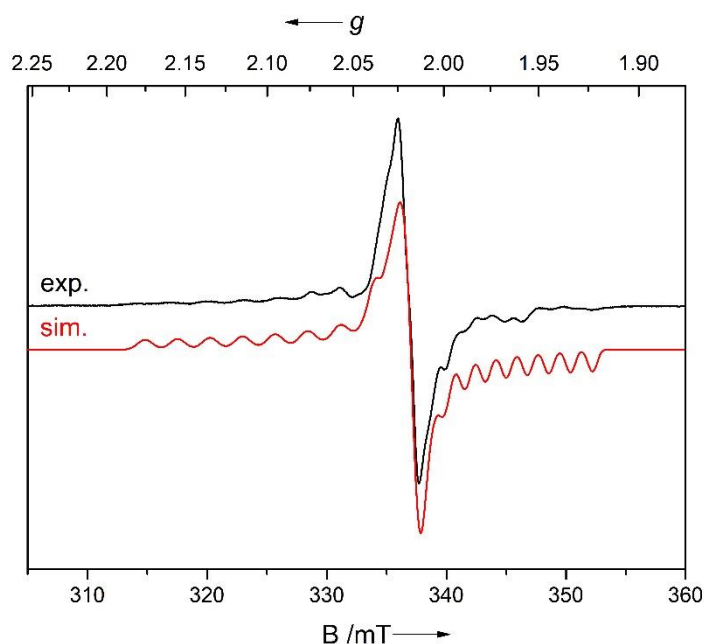


Abbildung 99: EPR-Spektrum mit Simulation (X-Band, Toluol, 10 K) von dpoeNphCo **60**.

Das Kritische an dem gemessenen Spektrum ist die Anwesenheit einer weiteren Spezies im Schwerpunkt des Hauptsignals, welche zunächst bei der Auswahl eines passenden Simulationsmodells viele Schwierigkeiten bereitet. Im Folgenden führt jedoch bei der Simulation die Anrechnung eines organischen Radikals mit einer Gewichtung von 10 % zu einem akzeptablen Ergebnis. Allerdings ist dabei zu beachten, dass die verwendeten Parameter, wie aus der Simulation in Abbildung 99 hervorgeht, nicht optimal sind. Zum Zweck der Bestimmung der Elektronenkonfiguration jedoch reichen die vorläufig extrahierten g -Werte völlig aus. Außerdem können die Kopplungskonstanten der vorläufigen Simulation entnommen werden. Diese beschreiben den Einfluss des Spins vom ^{59}Co -Kern bzw. von den benachbarten ^{14}N -Kerne auf das magnetische Moment und damit auf den effektiven g -Wert des ungepaarten Elektrons von **60**. Die ermittelten g -Werte für das anisotrope EPR-Spektrum von **60** liegen im Bereich vom 1.95 - 2.08 (Tab. 37). Die Hyperfeinkopplungskonstanten zu dem Cobaltkern lassen sich aus der Simulation ermitteln und betragen $A(\text{Co})_x = 1.73 \text{ mT}$, $A(\text{Co})_y = 0.03 \text{ mT}$ und $A(\text{Co})_z = 2.85 \text{ mT}$. Die Auflösung des Spektrums reicht nicht aus, um die möglichen Interaktionen zu den benachbarten ^{14}N -Kernen anhand der Kopplungskonstanten zu verdeutlichen.

Tabelle 37: Spezifische EPR-Parameter (Toluol, 4-130 K) der Cobaltkomplexe **60**, **103-106** sowie einiger ausgewählten Co(II)-Porphyrine unter der Angabe des Mittelwertes des jeweiligen Parameters.

Verbindung	T / K	g_x, g_y, g_z	$A(\text{Co})_x, A(\text{Co})_y, A(\text{Co})_z$ / mT
dpoeNphCo (60) ^a	10	1.954, 2.007 2.084 Ø 2.014	1.73, 0.03, 2.85 Ø 1.53
tppCo (106) ^[130]	77	2.066, 2.187, 2.005 Ø 2.086	4.14, 9.67, 1.37 Ø 5.06
oeXCo (103-105) ^{a,c,[124]}	4	- Ø 2.007-2.008	- -
Co(II) ^{a,d,[131]}	130	Ø 1.973, 2.014, 2.050 Ø -	Ø -

^aX-Frequenzband (ca. 34 GHz); ^bQ-Frequenzband (ca. 34 GHz); ^cX steht für O, S oder Se bei 10-Heterocorrolen. ^dbeliebig ausgewählte Cobalt(II)-Porphyrine.

Ein Vergleich der EPR-Parameter von **60** mit denen aus der Serie der Cobalt(II)-10-Heterocorrole **103-105** ist nur bedingt möglich. Das liegt vor allem daran, dass die effektiven g -Werte für **103-105** im Vergleich zu **60** ohne Simulation aus dem Spektrumschwerpunkt abgelesen wurden und somit noch stärker fehlerbehaftet sind.

Zum Vergleich wird der gemittelte effektive g -Wert von **60** ($\text{Ø}g = 2.014$) bestimmt, welcher in etwa derselben Größenordnung für die effektiven g -Werte der meso-freien 10-Heterocorrolkomplexe **103-105** liegt und lediglich ca. um 0.007 abweicht. Diese Beobachtung zeigt einen nur geringen Einfluss der konformativen und elektronischen Situation auf das Bahnmoment. Dabei scheinen sowohl die unterschiedlichen Substituenten wie Phenylringe in den meso- oder 10-Positionen, als auch die durch die unterschiedlichen Heteroatome in 10-Position veränderten effektiven Konjugationswege keine große Auswirkung auf die effektiven g -Werte zu haben.

Das im Q-Band gemessene EPR-Spektrum von tppCo **106** zeigt in der Summe für die effektiven g -Werte sowie die Kopplungskonstanten $A(\text{Co})_{x,y,z}$ höhere Werte als in **60**. Die Unterschiede in den effektiven g -Werten können mit den kürzeren Co-N-Abständen in **60** (dpoeNphCo **60**: Ø 1.86 Å, tppCo **106**: 1.94 Å) auf der Basis der stärkeren Abschwächung des Bahnmoments erklärt werden. Eine andere Erklärung für die Natur der höheren Werte steckt in der Messmethode selbst, denn im Gegensatz zur Messung im X-Band sind weitere elektronische Übergänge im Q-Band möglich. Interessenshalber werden zu einem weiteren Vergleich eine Reihe an Co(II)-Porphyrinderivaten aus der aktuellen Forschung herangezogen (Tab. 37). Zur

besseren Übersicht werden hierfür die gemittelten g -Werte aus den anisotropen Spektren für die ausgewählten Porphyrin-Komplexe gebildet. Der Vergleich liefert überraschende Ähnlichkeiten mit den Parametern des Komplexes dpoeNphCo **60**. Die vergleichsweise ähnlichen g -Werte in **60** mit denen der *meso*-substituierten Porphyrinderivate können auf eine niedrigere Symmetrie der Moleküle zurückgeführt werden. Der zunehmende rhombische Charakter (L_{N1-N3} : 3.788 - 3.851 Å; L_{N2-N4} : 3.889 - 3.940 Å, L : Atomabstand) in den betrachteten Porphyrinen, verursacht durch eine starke *saddling*-Mode, steht dem trapezförmigen Makrozyklus **60** mit der gleichen Konformationsmode (L_{N1-N3} : 3.719 Å; L_{N2-N4} : 3.724 Å) gegenüber.

Neben der EPR-Spektroskopie ist die Einkristalluntersuchung ein wichtiger Bestandteil der Charakterisierung des Cobalt(II)-Komplexes **60** und soll Informationen über die Bindungssituation im Komplex liefern. Nach einer Reihe von Versuchen zum Erhalt messbarer Einkristalle ist es gelungen, aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril mittels einer flüssig-flüssig-Diffusion geeignetes Material für die röntgenkristallografische Untersuchung zu isolieren. Da es sich unter dem Mikroskop um zwei unterschiedliche Arten von Kristallen handelte wurde beschlossen diese separat voneinander kristallografisch zu untersuchen. Tatsächlich zeigt die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen, dass es sich um unterschiedliche Solvatstrukturen handelt. (Abb. 100).

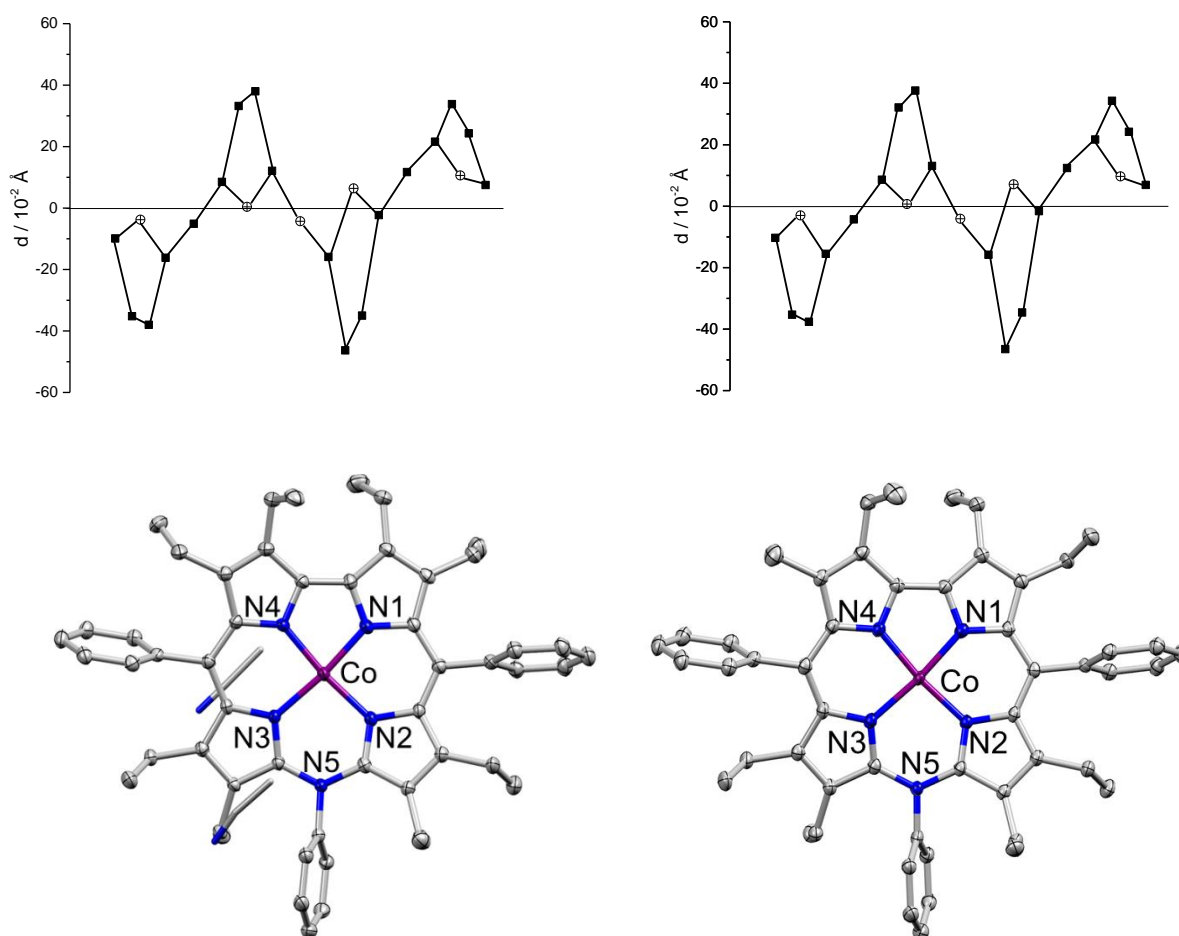


Abbildung 100: Molekülstrukturen beider Solvatstrukturen von dpoeNphCo **60** mit 2.0 Äquivalenten Acetonitril (links) und mit 2.0 Äquivalenten Dichlormethan (rechts) (Lösungsmittelatome sind als *capped sticks* dargestellt bzw. zur besseren Übersicht weggelassen, die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte) mit den dazugehörigen Konturplots (oben) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Die erhaltenen kristallografischen Daten von **60** bieten die Möglichkeit, die Bindungssituation solcher Cobaltsysteme zu erfassen und zu verstehen. Es existieren bis heute keine weiteren Cobalt-Heterocorrole, die kristallografisch untersucht werden konnten. Aus der Abbildung 100 ist ersichtlich, dass sich um ein Cobalt(II)-Ion in einer quadratisch-planaren Koordinationssphäre handelt.

Die Verbindung **60** kristallisiert in beiden Fällen *triklin* in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und mit zwei weiteren Lösungsmittelmolekülen. Bemerkenswert dabei ist, dass offensichtlich in der Wachstumsphase der Einkristalle sowohl die Dichlormethanmoleküle als auch die

Acetonitrilmoleküle in die Elementarzelle eingebaut werden. Die Molekülstrukturen der beiden Solvatverbindungen von **60** scheinen in ihrer Ausrichtung der Ethylgruppen aber auch der Phenylringe im Kristall nahezu gleich zu sein. Dies belegen unter anderem die Schnittwinkel der angelegten Ebenen durch die gegenüberliegenden Phenylgruppen, die 33.34° bzw. 34.09° betragen. Erstaunlicherweise sind die Konturplots der Gerüstatome beider Solvatstrukturen von **60** fast deckungsgleich. Diese Beobachtung ist deswegen so auffällig, weil sich die Lösungsmittelmoleküle beim Packen in den Halbräumen üblicherweise unterschiedlich stark auf die Deformation des Grundgerüsts auswirken. Dagegen scheint hier diese Tatsache eher eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Die Konformationsanalyse von **60** zeigt ein eindeutiges *saddling* mit maximalen Auslenkungen von -0.46 \AA bis $+0.38 \text{ \AA}$. Die maximalen Auslenkungen sind auf die Kohlenstoffatome der Pyrroleinheiten zurückzuführen, welche über die Stickstoffatome verbrückt sind. Ähnlich verhält es sich in dem korrespondierenden Nickel- **48** bzw. Kupferkomplex **29**, bei denen die maximalen Auslenkungen der Atome aus der mittleren $C_{18}N_5$ -Ebene von -0.47 \AA bis $+0.38 \text{ \AA}$ bzw. von -0.45 \AA bis $+0.38 \text{ \AA}$ reichen. Die gemittelten Winkel für den Sattel in beiden Konformeren von dpoeNphCo **60** betragen $18.8(4)^\circ$. Diese weichen nur geringfügig von dem Winkel des Kupfer(II)-Komplexes **29** ($16.4(1)^\circ$) bzw. des Nickel(II)-Komplexes **48** ($14.6(6)^\circ$) ab. Die nahezu identischen maximalen Auslenkungen sowie ähnlichen gemittelten Winkel für die Sattelsonformation von Cobalt(II)-Komplex **60** sind erstaunlich, da für ein Cobalt- d^7 -*l.s.*-Komplex eine deutlich stärkere Deformation des Corrolgrundgerüsts erwartet wurde.

Die beiden Solvatstrukturen von **60** packen ähnlich, wie der Blick entlang der ab-Diagonalen aus der Abbildung 101 zeigt. Im Kristall ordnen sich die Komplexe zu Säulen, in denen sich die Moleküle gleich orientieren. Der Abstand zwischen den Ligandenebenen beträgt 8.327 Å und 8.302 Å. Dieser ist zu groß um mögliche attraktive π,π -Wechselwirkungen zu vermuten. Die Metall-Metall-Abstände innerhalb einer Säule sind ebenso sehr lang und betragen 11.037 Å bzw. 11.030 Å.

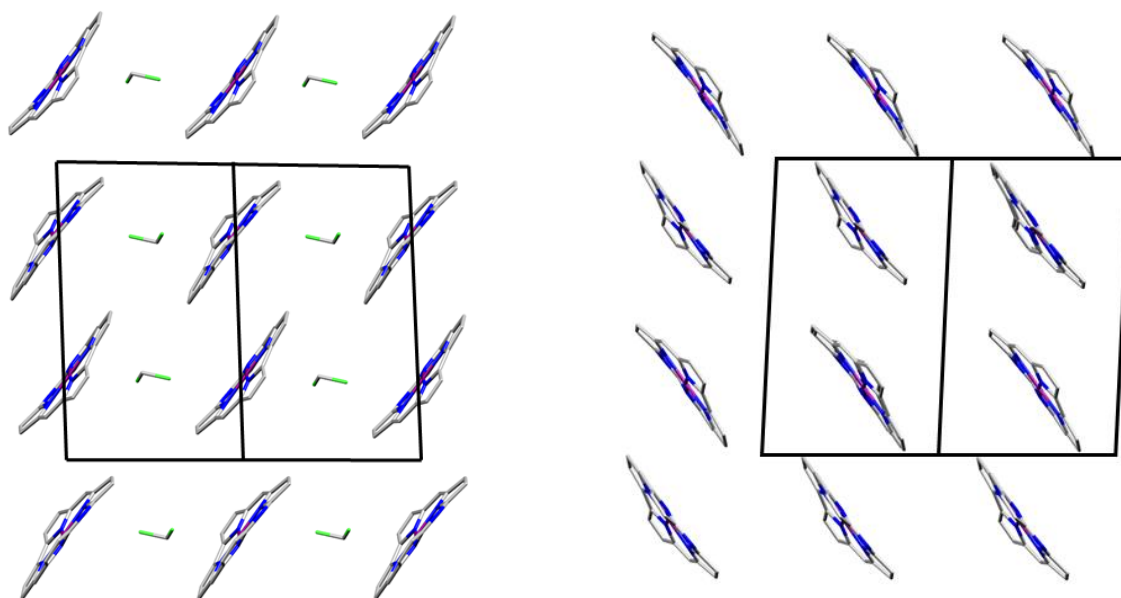


Abbildung 101: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cobalt-10-Azacorrol dpoeNphCo **60** I/II entlang der ab-Diagonalen (links): Solvatstruktur mit Dichlormethanmolekülen, (rechts): mit Acetonitrilmolekülen (die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sowie Acetonitrilmoleküle sind nicht gezeigt).

Die Änderung des Blickwinkels entlang der a-Achse zeigt die Säulen, die sich zu Schichten formieren (exemplarisch für dpoeNphCo **60** II in Abb. 102). Dabei orientieren sich die Moleküle derselben Schicht gleich. Dagegen liegen die Moleküle der benachbarten Schicht im Kristall um 180 ° gedreht. Da es sich um ein vergleichsweise verbreitetes Motiv handelt (vgl. z. B. dpoeNphNi **48**), ist es interessant sich mit der intramolekularen Situation im Cobalt(II)-Komplex **60** auseinander zu setzen um die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten zu dem Nickel(II)- **48** bzw. Kupfer(II)-Komplex **29** systematisch zu beschreiben.

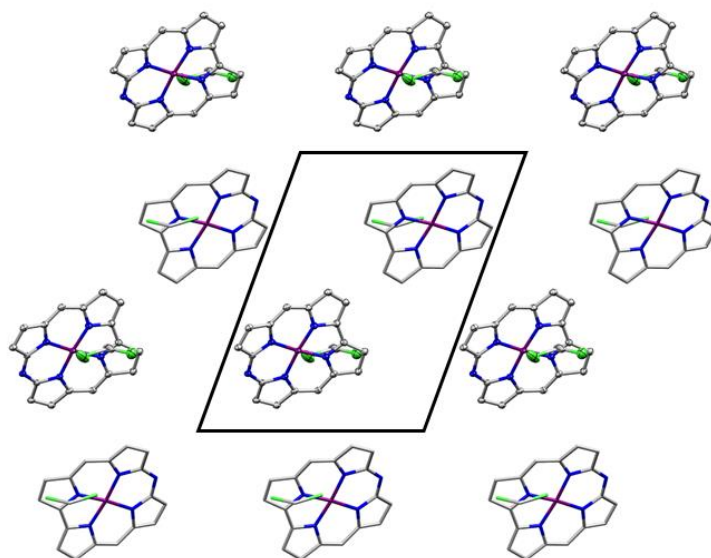


Abbildung 102: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeNphCo **60** II mit Blick entlang der a-Achse (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen in der Cobalt(II)-Verbindung **60** und im Nickel(II)-Komplex **48** sind vergleichbar. Im Gegensatz dazu werden für das größere Kupfer(II)-Ion in **29** um 0.059 Å bzw. 0.033 Å längere Bindungen beobachtet (Tab. 38).^[132] Die gemittelten Co-N-Bindungslängen in dpoeNphCo **60** zeigen eine verblüffende Übereinstimmung mit den für Co(III)-Corrole ($S = 1$) berechneten Werten (1.84-1.86 Å).^[133]

Tabelle 38: Einige ausgewählte kristallografische Daten von 10-Phenylazacorrol-Komplexen **60**, **48**, **29**.

Verbindung	M-N ^a / Å	C5-C15 / Å	C-N ^b / Å	\angle C9NC11 / °	N ₄ -Kav. / Å ²	out of plane / Å ^c
dpoeNphCo ^d (60)	1.847(2) 1.884(2)	6.677(4)	1.388(3)	127.4(2)	6.94	0.052
dpoeNphNi (48)	1.848(2) 1.874(2)	6.667(6)	1.382(3)	127.3(2)	6.89	0.011
dpoeNphCu ^d (29)	1.906(3) 1.917(1)	6.686(4)	1.396(4)	128.6(2)	7.27	0.008

^a gemittelte Bindungslängen (M-N1, N4 bzw. M-N2, N3); ^b gemittelte Bindungslängen (C9-N bzw. C11-N); ^c beschreibt den Abstand zwischen dem Metallzentrum und der mittleren Ebene von N₄-Kavität.

^d gemittelte Werte für beide Solvatstrukturen.

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle ein weiterer Vergleich der M-N-Bindungen mit den literaturbekannten Cobalt(II)- bzw. Cobalt(III)-Porphyrinen vorgenommen werden. Erwartungsgemäß findet man signifikante Unterschiede in den

Cobalt-Stickstoff-Bindungslängen in **60** im Vergleich zu den Bindungslängen der sowohl fünffach als auch der sechsfach koordinierten Co(II)- und ebenso Co(III)-Porphyrine.^{[134][135][136][137][138][139]} Wird der gemittelte Wert aus den vier Co-N-Bindungslängen in **60** (1.866(2) Å) gebildet, so ist dieser verglichen mit der fünffach koordinierten Co-Verbindung kürzer (Δ 0.08 Å, Tab. 39). Die längsten Bindungslängen mit bis zu 2.000(4) Å findet man in den Cobalt(II)-Porphyrinen in unterschiedlichen Koordinationssphären, welche damit deutlich länger sind (Δ 0.134 Å) als die in dpoeNphCo **60**.

Tabelle 39: Metall-Stickstoff-Bindungslängen in Cobalt(II)- bzw. Cobalt(III)-Porphyrinen.^[135,134,138,139,137,136,140]

Verbindung	Co-N ^a / Å
tppCo (106)	1.949(3)
Co(II)x/y ^{a,b}	1.962(5) -2.000(4)
Co(III)x ^a	1.948(4)
Co(III)y ^b	1.954(6)

^ax: fünffach koordiniert, ^by: sechsfach koordiniert.

Die C5-C15-Abstände, die C9-N-C11-Bindungswinkel und die gemittelten C9/C11-N-Bindungslängen in Ni(II)- **48**, Cu(II)- **29** und Co(II)-Komplexen **60** weichen nur geringfügig voneinander ab, jedoch nimmt auch hier der Kupferkomplex **29** mit längeren C5-C15-Abständen bzw. C9/C11-N-Bindungslängen eine besondere Stellung in der Reihe der untersuchten 10-Azacorrol-Komplexe ein. Die geringen Abweichungen korrelieren stark mit den beobachteten Verzerrungen der Corrolgrundgerüste, die in allen drei Komplexen fast identisch sind (vgl. Abb. 46 bzw. 60).

Während der Einbau eines Kupfer(II)-Ions kaum einen Einfluss auf den Flächeninhalt der N₄-Kavität im Liganden (**29**: 7.27 Å²) hat, werden für die Cobalt(II)- **60** und Nickel(II)-Komplexe **48** kleinere N₄-Kavitäten beobachtet (Tab. 38). Der Grad der Rückgratdeformation des 10-Azacorrols spielt aller Wahrscheinlichkeit nach eine untergeordnete Rolle bei der Veränderung der N₄-Kavität im freien Liganden **53**. Vielmehr basieren diese Kontraktionen auf Packungseffekten bzw. auf der Bindungsstärke der M-N-Bindungen, andernfalls würde die Konformationsanalyse deutliche Unterschiede in den Auslenkungen in allen drei Komplexen aus der Serie aufweisen. Mit Hilfe des Vergleichs der Bindungslängen innerhalb des jeweiligen Pyrrolrings von **29** bzw. **60** wird deutlich, dass die N₄-Kontraktion im Cobalt(II)-

Komplex **60** möglicherweise auf die C-N-Bindungen der C-C-verbrückten Bipyrrroleinheit zurückzuführen ist (Abb. 103). Die C-N-Bindungslängen sind in **60** etwas länger (max. Abweichung 0.017 Å) als die des Cu(II)-Komplexes **29**. Die kürzeren M-N-Bindungslängen in Co(II)-Verbindung können dadurch kompensiert werden.

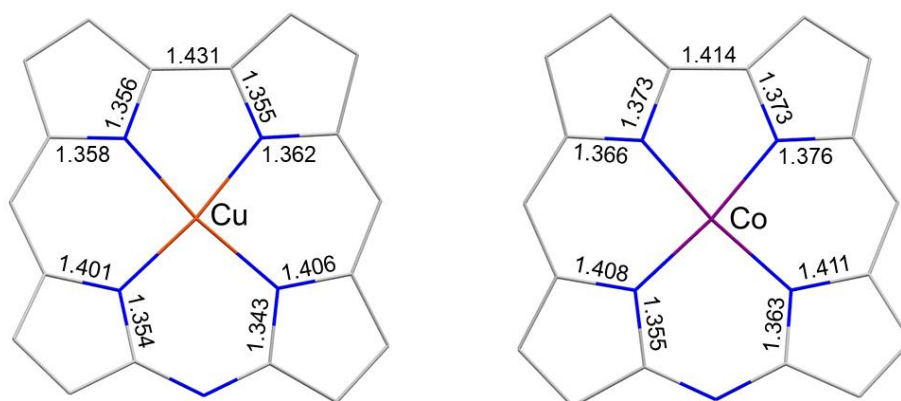


Abbildung 103: Illustration von ausgewählten Bindungslängen von dpeNphCu **29** und dpoeNphCo **60**.

Die Passfähigkeit der betrachteten Metalle stimmt mit den beobachteten Werten für die Auslenkung des Zentralatoms aus der mittleren N₄-Ebene überein. Dabei wird die größte Atomauslenkung mit 0.052 Å für das Cobalt(II)-Ion bestimmt. Daraus resultiert eine abnehmende Reihenfolge für die Abweichungen aus der N₄-Ebene: Co(II) > Ni(II) > Cu(II), was mit einer zunehmenden Größe des Metallions korreliert.^{[92][132]}

Die Gegenüberstellung der UV/Vis-Spektren der 10-Azacorrol-Komplexe mit den drei Verbindungen der zweiwertigen Übergangsmetallionen von Co, Ni und Cu zeigt für den Kupferkomplex **29** mit 438 nm bzw. 610 nm die größte Rotverschiebung des gesamten Spektrums innerhalb der Reihe (Tab. 40). Während über die gesamte Höhe die Hauptabsorptionen in Nickel(II)- **48** bzw. Cobalt(II)-Komplex **60** verhältnismäßig breit bleiben, wird die Soret-Bande im **29** zur Spitze deutlich schmaler. In allen drei Komplexen sind die Q-Banden sehr breit und teilweise schwach ausgeprägt.

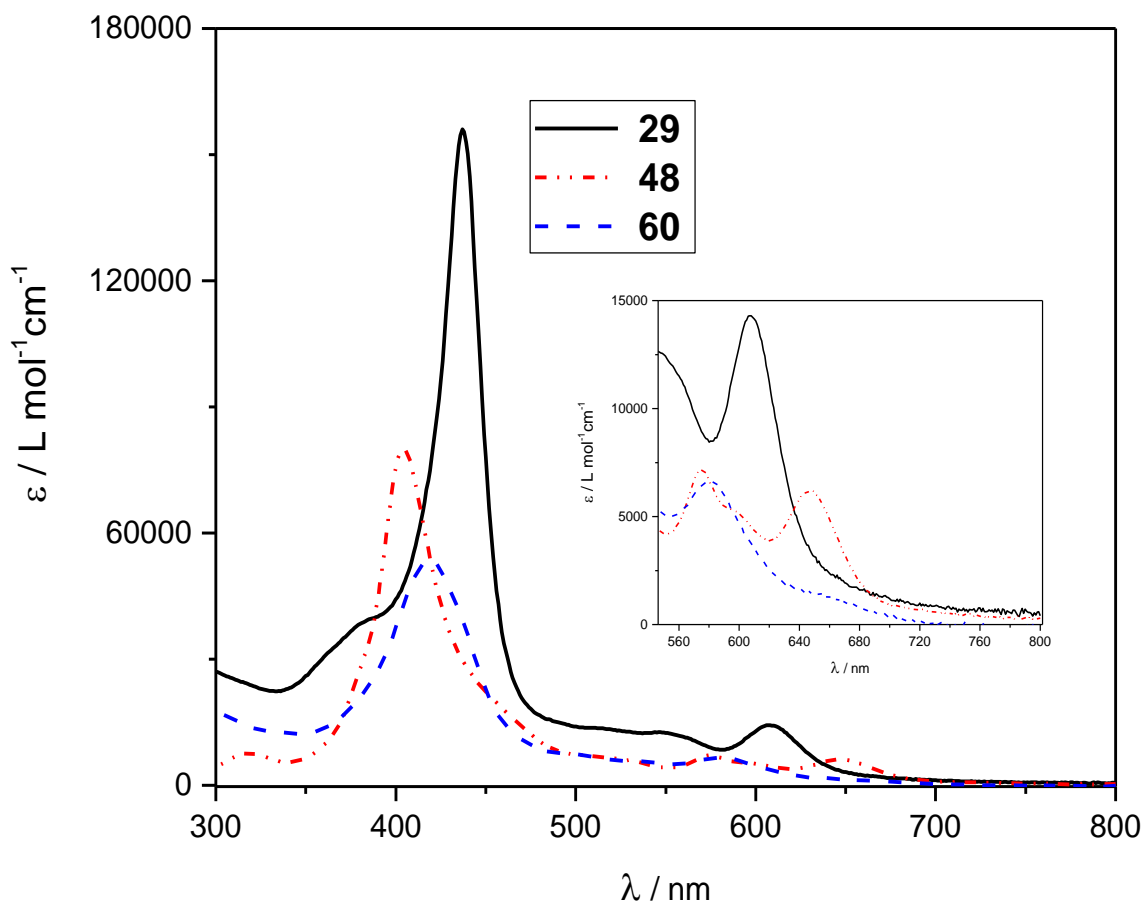


Abbildung 104: UV/Vis-Spektren mit einem vergrößerten Ausschnitt aus dem Q-Bandenbereich von dpoeNphCu **29** und dpoeNphNi **48** (beide in CH₂Cl₂), sowie des 10- dpoeNphCo **60** (Toluol).

Im Absorptionsverhalten unterscheiden sich die Komplexe durch den Einfluss des Zentralatoms auf den Grenzorbitalbereich (Abb. 104). Dabei wird die größte Störung im Grenzorbitalbereich anhand der relativen Intensitätsverhältnisse ($\epsilon_{\text{SB}} / \epsilon_{\text{QBmax}} = 8.1$) der Soret- zu Q-Banden für dpoeNphCo **60** ermittelt.

Tabelle 40: Absorptionslagen der optischen Spektren (CH_2Cl_2) von 10-Phenylazacorrol-Komplexen **60**, **48**, **29**.

Verbindung	Soret-Bande	Q-Banden	$\epsilon_{\text{SB}} / \epsilon_{\text{QBmax}}$
dpoeNphCo ^a (60)	419 nm	581 nm	8.1
dpoeNphNi (48)	404 nm	573, 646 nm	14.3
dpoeNphCu (29)	438 nm	610 nm	11.1

^a in Toluol

Wie aus dem vorherigen Unterkapitel hervorgeht existieren bereits die ersten Ergebnisse den *meso*-freien 10-Heterocorrolen mit dem Cobalt(II)-Ion als Zentralatom. Erfahrungsgemäß sind die *meso*-freien 10-Heterocorrole aufgrund der besseren Zugänglichkeit der *meso*-C-Atome deutlich reaktionsfreudiger als die vollständig substituierten Vertreter dieser Klasse der Liganden. Das hat zur Folge, dass die Isolierung solcher Cobalt(II)-Komplexe besonders erschwert ist. Die Anwesenheit von zwei Phenylgruppen im vollständigen 10-Oxacorrolkomplex **61** stabilisiert offenbar auch diese Verbindung ausreichend für weitere Untersuchungen.

Das UV/Vis-Spektrum von dpoeOCo **61**, welches in entgastem Toluol aufgenommen wurde, zeigt ein charakteristisches Absorptionsverhalten für die 10-Oxacorrole.^[45,124] Ein von J. Rösner aufgestellter Trend im Zuge seiner Masterarbeit zur Darstellung und Untersuchung der *meso*-freien Cobalt(II)-10-Heterocorrole findet sich hier wieder. Dieser Trend beschreibt die Abhängigkeit der Lage der Absorptionen von der Größe des Makrozyklus. Dabei wird die Soret-Bande mit steigender Größe des Makrozyklus zum längeren Wellenbereich verschoben.^[124] Die Soret-Bande von dpoeOCo **61** liegt bei 409 nm und ist somit um 10 nm hypsochrom zum Hauptabsorptionsmaximum der Cobalt(II)-Verbindung **60** verschoben (Abb. 105). Die stärkste Q-Bande in **61** findet man bei 610 nm. Diese ist damit zur Referenzverbindung um 29 nm bathochrom verschoben.

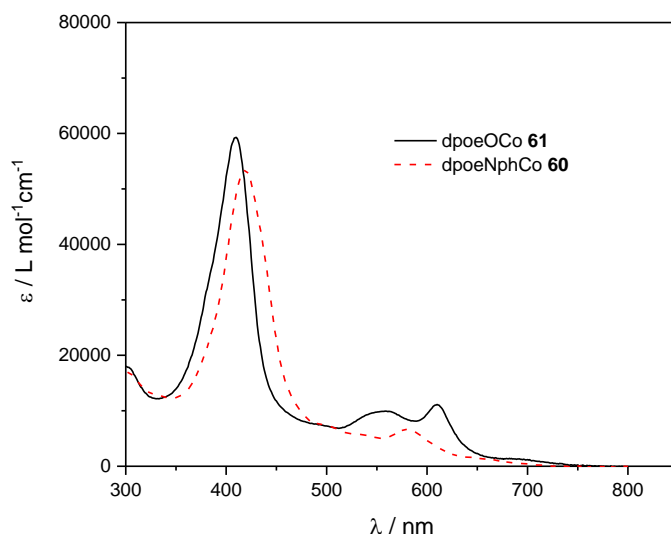


Abbildung 105: UV/Vis-Spektren (Toluol) des 10-Oxacorrol- **61** und 10-Azacorrol-Cobaltkomplexes **60**. Wie in dem Fall des Cobalt(II)-10-Azacorrols **60** kommt es auch in **61** aller Wahrscheinlichkeit nach zur Ringöffnung. Das optische Spektrum des resultierenden Produktes ist in Abbildung 106 illustriert. Dabei ist deutlich zu sehen, dass es sich nur ansatzweise um ein porphyrinoides Spektrum handelt.

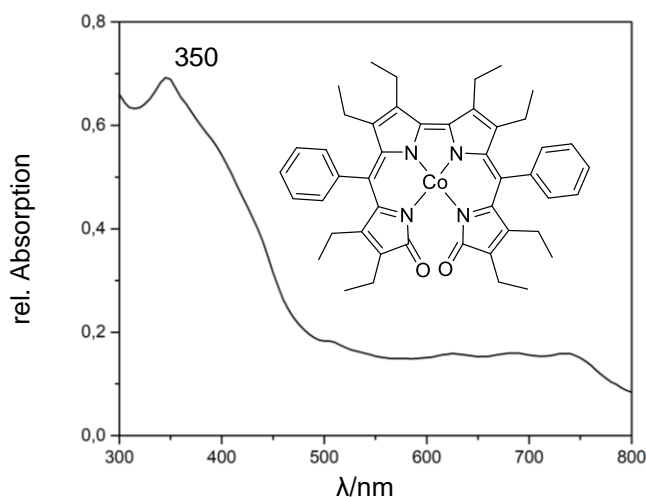


Abbildung 106: UV/Vis-Spektrum (Toluol) der Cobalt(II)-Verbindung **61** nach 10 Tagen in Lösung. Von der unbekannten Verbindung wird ein Massenspektrum aufgenommen, welches im Vergleich zum ursprünglichen Spektrum die Entstehung eines neuen Peaks bei $m/z = 749 [M]^+$ zeigt. Die Differenz zum dpoeOCo **61** beträgt $m/z = 16$ und bildet damit ein

weiteres Indiz für die Bildung eines Cobalt-Norbilatriendions. Weitere Daten konnten von dem Zersetzungsprodukt nicht erhalten werden.

Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie werden die ersten Informationen zu dem Oxidationszustand der isolierten Spezies erhalten. In Abbildung 107 ist das ^1H -NMR-Spektrum von dpoeOC_o **61** dargestellt, welches in deuteriertem Toluol aufgenommen wurde. Erwartungsgemäß spricht die Anzahl sowie die Lage der Protonenresonanzen für eine vierfach-koordinierte Cobalt(II)-Verbindung, weil keine diastereotopie Aufspaltung der Signale beobachtet und somit die Anwesenheit eines möglichen Axialliganden ausgeschlossen werden kann.

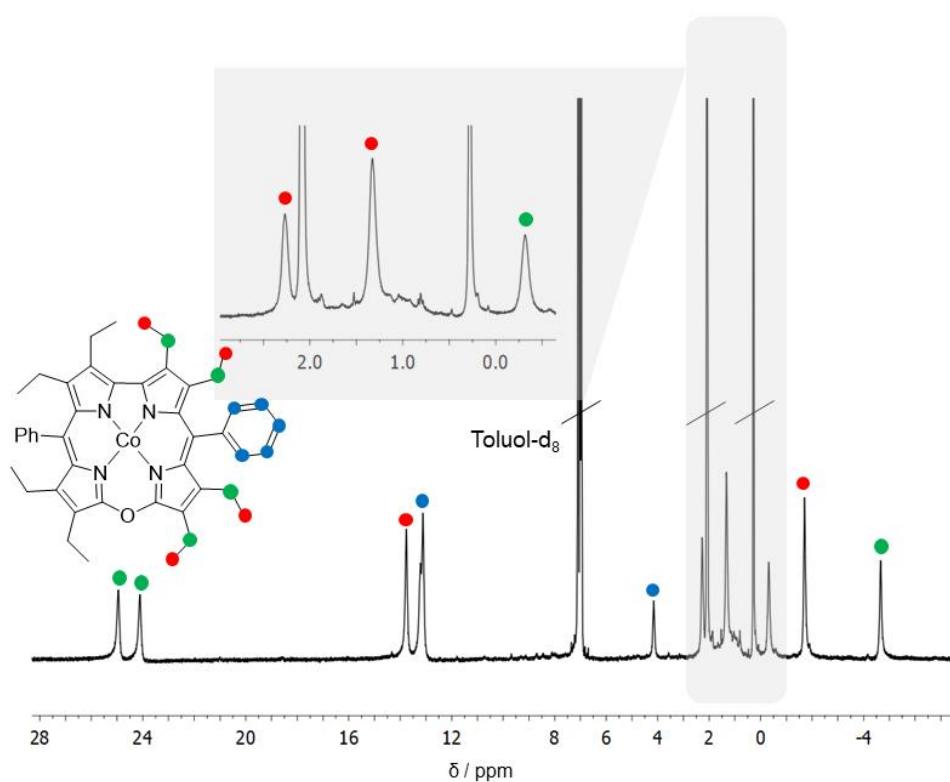


Abbildung 107: ^1H -NMR-Spektrum des 10-Oxacorrhol-Cobaltkomplexes dpoeOC_o **61** (Toluol-d_8 , 300 MHz, RT).

Der Bereich der Protonenresonanzen erstreckt sich von -5 ppm bis 25 ppm. Insgesamt können zehn Protonensignale aus dem untersuchten NMR-Spektrum der Cobalt(II)-Verbindung zugeordnet werden. Eine detaillierte Integration der Signale ermöglicht die Interpretation des Spektrums, bei dem jeweils vier Protonenresonanzen für Methylprotonen (13.76, 2.68, 1.32 und -1.70 ppm) und für Methylenprotonen (24.90, 22.11, -0.31 und -4.66 ppm) zugeordnet werden. Die phenylischen Protonensignale findet man bei 13.26 und 4.15 ppm.

Eine besondere Herausforderung bei der Charakterisierung der Cobalt(II)-Spezies **61** stellt die Bereitstellung geeigneten Materials für röntgenkristallgrafische Untersuchungen dar. Problematisch ist dabei die Ringöffnungsreaktion, die beim 10-Oxacorrol **61** besonders schnell einsetzt und nach wenigen Stunden in Kristallisationsansätzen anhand eines Farbumschlags der Lösung beobachtet wird. Erfahrungsgemäß führt die Verwendung von chlorierten Lösungsmitteln dazu, dass bereits nach wenigen Stunden brauchbare Einkristalle erhalten werden. Allerdings muss man bei dem Einsatz solcher Lösungsmittel mit starken Materialverlusten rechnen, da bekanntlich halogenierte Lösungsmittel den Abbau des Makrozyklus beschleunigen. Tatsächlich ist es nach einer Reihe von Testversuchen gelungen, in einem Gemisch von Dichlormethan und Acetonitril mittels einer flüssig-flüssig-Diffusion einen für röntgenkristallgrafische Untersuchungen brauchbaren Einkristall zu isolieren. Die Lösung der erhaltenen Rohdaten unter der anschließenden Verfeinerung liefert aufgrund einer beträchtlichen Fehlordnung des Sauerstoffatoms in der 10-Position keine zufriedenstellende Kristallstruktur. Die Verwendung von TCNQ zu Kristallisationszwecken bleibt erfolglos. Demzufolge sind die Atomabstände und die Bindungswinkel mit einem nicht zu vernachlässigendem Fehler behaftet und nur bedingt diskutierbar. Jedoch findet der Vergleich von **61** mit den bereits diskutierten Kristallstrukturen aus der eigenen Forschung bzw. aus der Literatur ihren Platz in diesem Teilabschnitt.

Im Vergleich zu den Kristallstrukturen der korrespondierenden Cobalt(II)- **60**, Nickel(II)- **48** und Kupfer-Komplexe **29** (*triklin*, Raumgruppe $P\bar{1}$) kristallisiert dpoeOC_o **61** *orthorhombisch* in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

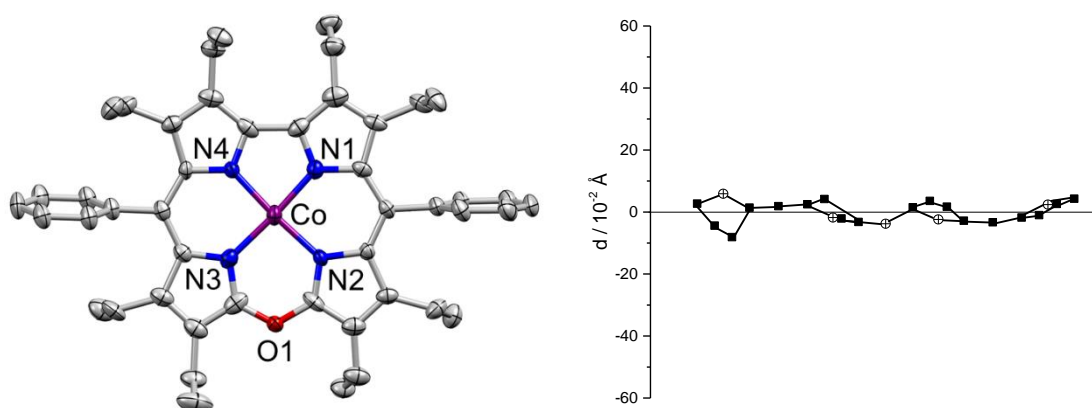


Abbildung 108: Molekülstruktur des Cobalt(II)-10-Oxacorrols **61** (links) (die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte) mit dem dazugehörigen Konturplot (rechts) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate und Stickstoffatome bzw. Sauerstoffatom als Kreise mit Kreuz illustriert).

Die Auswertung der Molekülstruktur bestätigt die Ergebnisse aus der ^1H -NMR-Spektroskopie und untermauert damit die gewünschte Cobalt(II)-Verbindung **61** mit einer nahezu planaren Geometrie. (Abb. 108, rechts) Die maximalen Atomauslenkungen aus der mittleren $\text{C}_{18}\text{N}_4\text{O}$ -Corrolgerüstebene von -0.08 \AA , $+0.04 \text{ \AA}$ verdeutlichen die ausgeprägte Planarität des gesamten Corrolgrundgerüsts.

Durch den Vergleich einiger intramolekularer Abstände bzw. Winkel innerhalb einer Serie an 10-Oxacorrolkomplexen sollen die Unterschiede und Gemeinsamkeiten in der Bindungssituation sichtbar gemacht werden (Tab. 41). Die M-N-Bindungslängen von dpoeOCob **61** und dpoeONi **85** sind ähnlich und liegen im Bereich von 1.836 \AA - 1.868 \AA . Die gleichen Bindungen im Kupfer(II)-Komplex **10** sind dagegen um 0.04 \AA bzw. 0.027 \AA länger als in der Cobalt(II)-Verbindung **61**. Die gemittelten C-O-Bindungslängen nehmen innerhalb der Serie leicht zu. Diese Beobachtung korreliert mit dem dazugehörigen C9-O-C11-Bindungswinkel, bei dem für den Einbau des kleinsten Metallions (Co(II) *l.s.*: 65 pm)^[92] entsprechend der kleinste Winkel ermittelt wird. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass diese Unterschiede nicht ausschließlich auf die Natur der unterschiedlichen Metalle zurückzuführen sind. Hier spielt auch der Deformationsgrad des Corrolgrundgerüsts eine wichtige Rolle.

Tabelle 41: Einige ausgewählte kristallografische Parameter von 10-Oxacorrol-Komplexen **61**, **85**, **10**.

Verbindung	M-N ^a / Å	C5-C15 / Å	C-O ^b / Å	∠C9OC11 / °	N ₄ -Kav. / Å ²	out of plane / Å ^c
dpoeOCo (61)	1.844(4)	6.686(8)	1.324(7)	122.8(5)	6.88	0.014
	1.868(4)					
dpoeONi (85) ^{[59],d}	1.836(1)	6.663(9)	1.348(2)	124.2(8)	6.82	0.010
	1.863(1)					
dpoeOCu (10) ^[45]	1.884(3)	6.680(4)	1.358(4)	125.2(3)	7.12	-
	1.895(3)					

^a gemittelte Bindungslängen (M-N1, N4 bzw. M-N2, N3); ^b gemittelte Bindungslängen (C9-O bzw. C11-O); ^c beschreibt den Abstand zwischen dem Metallzentrum und der mittleren Ebene der N₄-Kavität.

^d um die Fehlordnung im Grundgerüst zu vermeiden, wurde 1.0 Äquivalent von TCNQ kokristallisiert.

Die Flächeninhalte der N₄-Kavitäten vom Nickel(II)- **85** bzw. Cobalt(II)-Komplex **61** sind mit 6.82 Å² und 6.88 Å² nahezu identisch und weichen von der Fläche des freien Liganden dpoeOH₂ **50** (7.05 Å²) deutlich ab.^[45] Ähnlich verhält es sich bei den analogen Verbindungen aus der Serie der 10-Azacorrol-Komplexe. Dagegen ist die Abweichung bei der Fläche der N₄-Kavität mit 0.07 Å² bei dpoeOCu **10** relativ gering.

Eine detaillierte Auswertung der Kristallstruktur von **61** erweist sich als besonders anspruchsvoll. Daher werden im Folgenden nur die wesentlichen Merkmale dieser Struktur diskutiert. Der Blick entlang der b-Achse zeigt einen Kristallstrukturausschnitt mit klar erkennbaren Schichten, die auf Lücke zueinander versetzt sind. Aus diesem Blickwinkel entsteht der Eindruck des bereits bei den Kupfer-10-Azacorrolen beobachteten, markanten Fischgrätenmusters (sog. *herring bone pattern*). Allerdings ist diese Annahme nur teilweise zutreffend, da die benachbarten Moleküle innerhalb einer Schicht nicht coplanar zueinander sind und die mittleren Ebenen der C₁₈N₄O-Corrolgerüste sich in einem Winkel von 68.38 ° schneiden. Die unterschiedliche Darstellungsweise der Komplexe in Abbildung 109 soll die unterschiedliche Ausrichtung der Komplexe in den Schichten verdeutlichen.

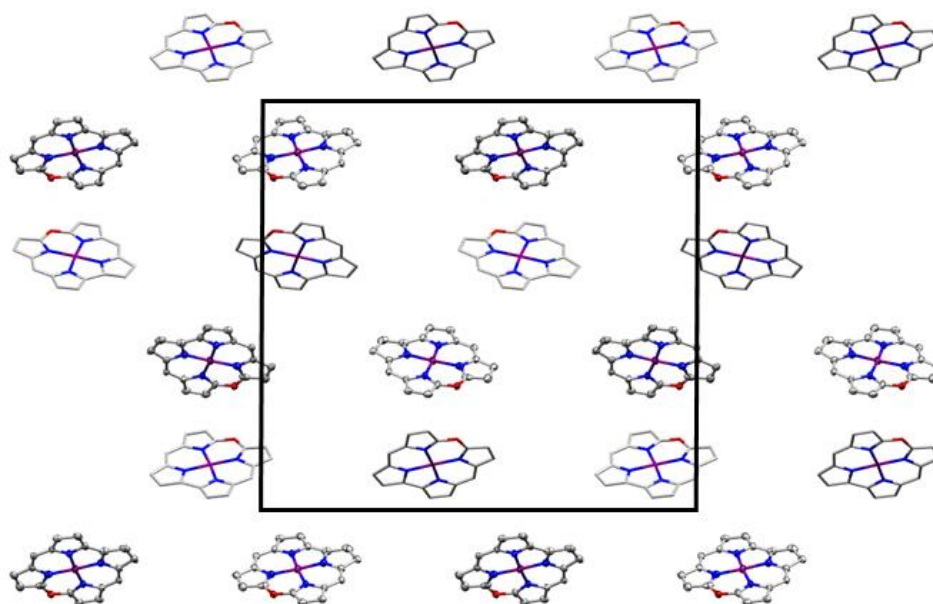


Abbildung 109: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeOCO **61** mit Blick entlang der b-Achse (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Die Seitenansicht der Schichten mit dem Blick entlang der c-Achse veranschaulicht ein weiteres durchaus markantes Strukturmotiv aus dem der Schnittwinkel von den Ebenen eindeutig hervorgeht (Abb. 110). In gleicher Weise packen die Moleküle von dpoeOPd **89**, wobei die gemittelten C₁₈N₄O-Ebenen des Makrozyklus zueinander in einem Schnittwinkel von 68.10 ° in der Elementarzelle vorliegen.^[59]

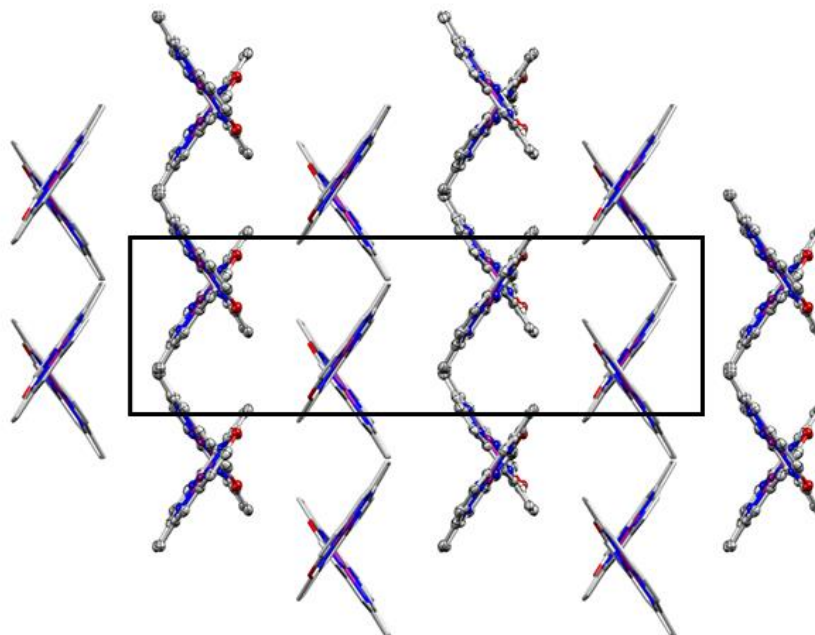


Abbildung 110: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von dpoeOCo **61** mit Blick entlang der c-Achse (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind nicht gezeigt).

Mit Hilfe der EPR-Spektroskopie soll die Elektronenkonfiguration von dpoeOCo **61** ermittelt werden. Aufgrund eines möglichen Abbaus des Makrozyklus in halogenierten Lösungsmitteln, erfolgt die Messung analog zu **60** in entgastem Toluol bei 10 K. Im Gegensatz zur Messung des Komplexes **60**, welche ein eindeutiges Bild zur Elektronenkonfiguration liefert, musste die EPR-Messung von **61** mehrmals wiederholt werden. Allerdings liefern alle aufgenommenen Spektren von **61** dasselbe Ergebnis, welches in der Abbildung 111 illustriert ist. Das abgebildete Spektrum spiegelt nicht das Vorhandensein einer reinen Spezies wieder. Vielmehr handelt es sich um mindestens zwei Verbindungen mit einem EPR-aktiven Cobalt(II)-Kern, deren Signalschwerpunkte sich sehr stark überlagern. Möglicherweise stammen die weiteren Signale aus Verunreinigungen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich bei der zweiten Spezies um das Abbauprodukt Cobalt-Norbilatriendion handelt. Dieses entsteht bereits nach wenigen Minuten an der Luft in Lösung und kann mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie detektiert werden.

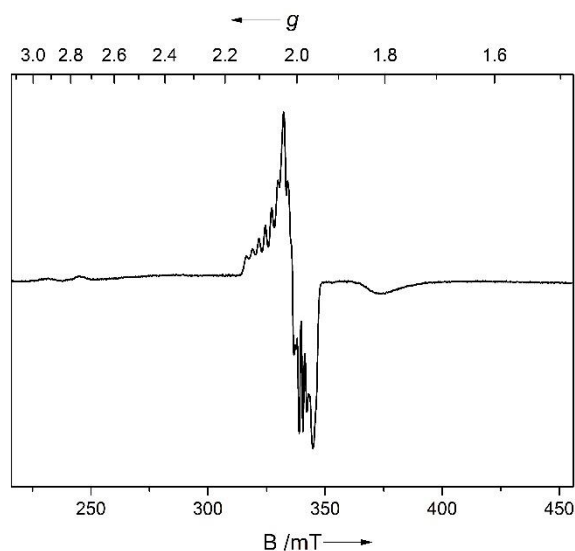


Abbildung 111: EPR-Spektrum ohne Simulation (X-Band, Toluol, 10 K) von dpoeOCof **61**.

Die Interpretation des EPR-Spektrums lässt aus den oben genannten Gründen viel Spielraum. Vor allem die fehlende Simulation erschwert die Deutung der Signale. Der Bereich für die Signale mit einem Signalschwerpunkt bei etwa $g = 2.0$ erstreckt sich von 1.8 bis 2.95. Angesichts der groben Abschätzung des g -Wertes ist kein Vergleich mit dem *meso*-freien Co(II)-Oxacorrol **103** mit einem g -Wert von 2.008 möglich.

3.3 Elektrochemische und spektroelektrochemische Studien zu Reaktivität der 10-Heterocorrole

Die röntgenkristallografische Untersuchung von dpoeN4BrphH₂ **55** liefert überraschenderweise im Vergleich zu den anderen freien 10-Arylazacorrolliganden eine zweifach protonierte Verbindung mit zwei zusätzlichen sich axial anordnenden Chloratomen, welche als Gegenanionen fungieren. Aller Wahrscheinlichkeit nach reichen bereits die Spuren der freigesetzten Salzsäure in Dichlormethan beim Kristallisiervorgang um eine Protonierung zu initiieren. Diese Tatsache gibt den Anlass zu weiteren Experimenten. Die ersten Versuche, die mittels optischer Spektroskopie in Dichlormethan zur Bildung eines einfach bzw. zweifach protonierten Liganden **55** verfolgt werden, schlagen fehl. Da es sich höchstwahrscheinlich um geringe Mengen an HCl handelt, die im Lösungsmittel freigesetzt werden, können demzufolge nur wenige Moleküle des freien Liganden damit umgesetzt werden. Die Erfassung einer protonierten Verbindung mittels optischer Spektren scheint daher unter diesen Voraussetzungen praktisch unmöglich zu sein. Das Problem der unbekannten HCl-Konzentration wird empirisch gelöst, indem für den freien Liganden eine Verdünnungsreihe erstellt wird. In Abbildung 112 sind die dazugehörigen optischen Spektren dargestellt, die tatsächlich einen konzentrationsabhängigen Verlauf zur Bildung einer protonierten Spezies präsentieren. Die Spektren illustrieren allerdings keine stufenweise Umsetzung des Liganden **53**, sondern eher die vollständige Protonierung der inneren pyrrolischen Stickstoffatome. Dabei verschiebt sich die Soret-Bande von 434 nm um 30 nm bathochrom. Der Schwerpunkt der Q-Banden von 553 nm erfährt ebenso eine starke Rotverschiebung (um 66 nm).

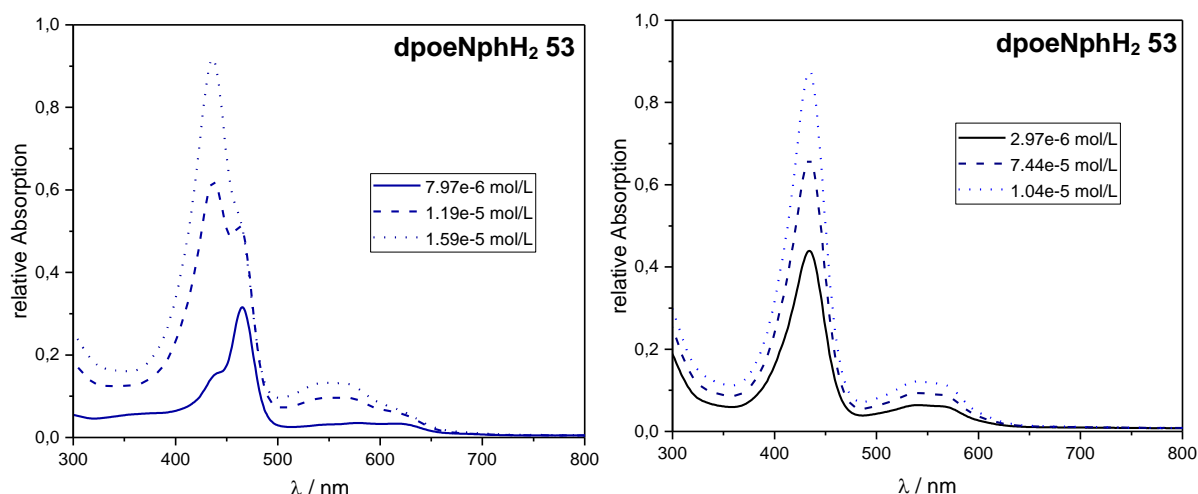


Abbildung 112: Optische Spektren der Protonierung initiiert durch die Säurespuren in Dichlormethan an den pyrrolischen Stickstoffatomen bei verschiedenen Konzentrationen des freien Liganden **53** (links) und optische Spektren von **53** bei unterschiedlichen Konzentrationen in THF (rechts).

Die erstellte Verdünnungsreihe mit dem freien Liganden **53** in Dichlormethan liefert kein systematisches Ergebnis. Daher soll eine gezielte Protonierung mit Trifluoressigsäure (TFA) in einem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt werden.^[141] THF scheint dabei ein ideales Lösungsmittel zu sein, denn sowohl die Löslichkeit als auch die Stabilität des Liganden (Abb. 112, rechts) ist gewährleistet.

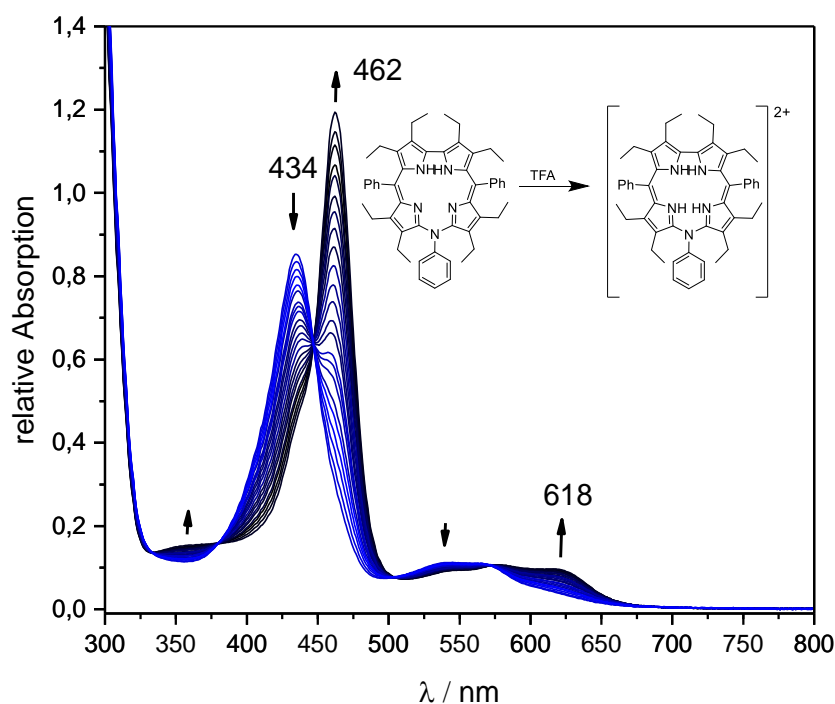


Abbildung 113: Optische Spektren gezielter Protonierung mit Trifluoressigsäure an den pyrrolischen Stickstoffatomen von **53** in THF.

TFA mit $pK_s = 0.23^{[142]}$ als eine sehr starke Säure wird zunächst zur Herstellung einer Stammlösung verdünnt um möglicherweise eine schrittweise Protonierung der inneren Stickstoffatome beobachten zu können. Bei der praktischen Durchführung findet eine tropfenweise Zugabe der Stammlösung zur präparierten Probe statt. Nach jeder Zugabe wird ein optisches Spektrum aufgenommen. Die daraus resultierenden UV/Vis-Spektren in Abbildung 113 zeigen auf den ersten Blick eine sehr große Ähnlichkeit mit denen der Verdünnungsreihe in Dichlormethan. Dabei ist zu sehen, dass sowohl die Hauptabsorptionsbande als auch die vielen schwachen Q-Banden rotverschoben sind. Auffällig dabei ist, dass die entstandene Soret-Bande bei 462 nm deutlich intensiver erscheint als die bei 434 nm. Aus diesen Versuchen lässt sich eindeutig eine zweifache Protonierung ableiten. Die Experimente mit TFA liefern jedoch kein zufriedenstellendes Ergebnis zur angestrebten Monoprotonierung.

Zur Untersuchung der Redoxprozesse bei freien 10-Arylazacorrolliganden wird die zyklische Voltammetrie (CV) angewandt. Mithilfe der CV besteht die Möglichkeit, sowohl die Anzahl der Redoxübergänge als auch deren Potentiallage zu bestimmen.^[143] Außerdem wird teilweise ein Einblick in die Reversibilität der Redoxschritte ermöglicht. Die Durchführung aller Messungen erfolgte unter Stickstoffatmosphäre in absolutem Dichlormethan unter Zusatz von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat nBu_4NPF_6 als Leitsalz. Genauere Angaben zu dem Messprinzip und zur Auswertung der Ergebnisse findet man im Kapitel 5.1.

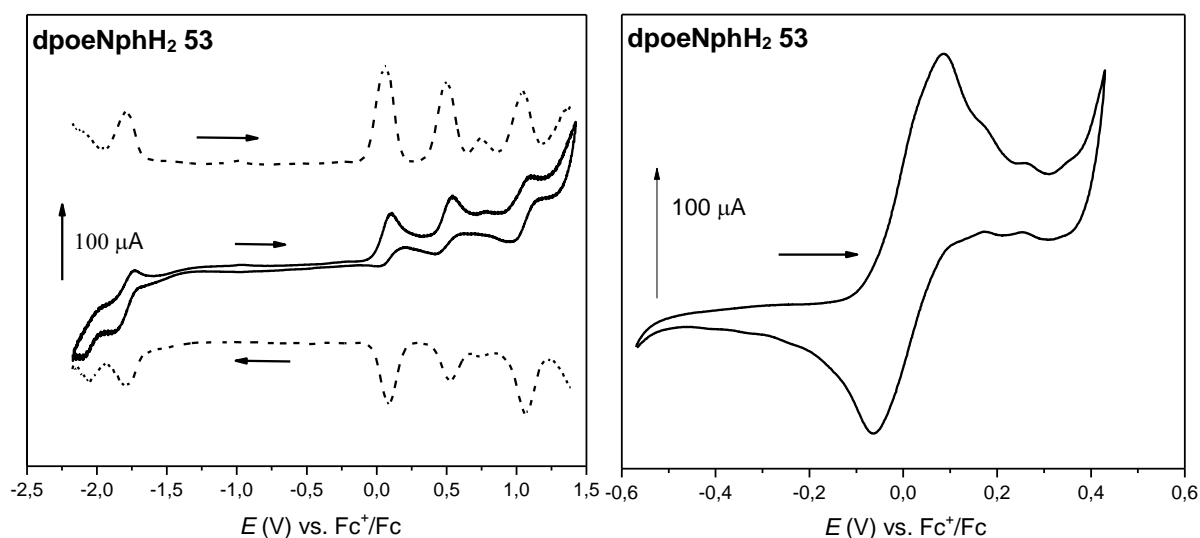


Abbildung 114: Zyklische Voltammogramme bei einem Spannungsvorschub von 200 mV/s (-) und Square-Wave-Voltammogramm (----) (links) des ersten quasireversiblen Redoxprozesses des freien Liganden **53** bei einem Spannungsvorschub von 1000 mV/s, intern gegen gegen Ferrocenium/Ferrocen referenziert (0.2 M *n*NBu₄PF₆, RT, in CH₂Cl₂).

In Abbildung 114 (links) sind sowohl ein solches zyklisches als auch zwei dazugehörige Square-Wave-Voltammogramme von **53** illustriert, die bei einem Spannungsvorschub von 200 mV/s in Dichlormethan aufgenommen wurden. Nach mehreren durchlaufenen Zyklen scheint der Verlauf der Redoxprozesse ähnlich und stabil zu sein. Dem CV können vier quasireversible Prozesse entnommen werden. Einen Reduktionsprozess findet man im negativen Bereich mit einem Formalpotential $E_{1/2} = -1815$ mV und drei weitere Oxidationsprozesse mit jeweiligen Formalpotential von $E_{1/2} = 56$ mV, 482 mV und 1020 mV (Tab. 42). Die ersten beiden Oxidationsprozesse fallen durch die unterschiedlichen Integralfächen der korrespondierenden Reduktionsschritte auf. Das spricht dafür, dass die teilweise elektrochemisch generierten Spezies für die Entstehung neuer elektrochemisch aktiver Verbindungen sorgen. Dies verdeutlichen die SW-Voltammogramme, die nachgelagerte irreversible Folgeprozesse bei etwa einem Potential um 750 mV zeigen. Anhand der Aufnahme eines weiteren CV's von der ersten Oxidation bei 1000 mV ($E_{1/2} = 74$ mV) wird eine leichte Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit beobachtet (Abb. 115, rechts). Die Lagen der ausgewählten Redoxvorgänge für das vollständig substituierte 10-Azacorrol liegen im Vergleich zu den β -freien Liganden bei geringeren Potentialen.

Tabelle 42: Ermittelte elektrochemische Formalpotentiale ausgewählten freien Liganden (**53**, **68**, **70**, **71**)^[21]

	$E_{1/2}$ (Red.) / mV	$E_{1/2}$ (1. Ox.) / mV	ΔE / mV ^f	$E_{1/2}$ (2. Ox.) / mV
dpoeNphH ₂ (53) ^a	-1815	56	1871	482
dmesNbnH ₂ (68) ^{b,c}	-2010	357	2370	697
dpNbnH ₂ (70) ^{b,d}	-1870	327	2200	-
domephNH ₂ (71) ^{b,e}	-1877	347	2220	687

^a bei 100 mV/s (0.2 M *n*NBu₄PF₆, CH₂Cl₂); ^b 100 mV/s (0.1 M *n*NBu₄PF₆, THF); ^c Abkürzung für Dimesityl-10-Benzylazacorrol **68**; ^d Abkürzung für Diphenyl-10-benzylazacorrol **70**; ^e Abkürzung für 3,5-Dimethoxyphenyl-10-benzylazacorrol **71**; ^f $\Delta E = E_{1.ox} - E_{2.ox}$.

Die Reversibilität des ersten Oxidationsprozesses bei 56 mV für den Liganden dpoeNphH₂ **53** konnte mittels der elektrochemischen Experimente nicht abschließend geklärt werden. Die Kopplung der elektrochemischen Untersuchungen mit der UV/Vis-

Spektroskopie kann entscheidende Hinweise diesbezüglich liefern. Hierfür wird eine speziell angefertigte Küvette mit einem Platindrahtnetz als Arbeitselektrode (AE) verwendet. Eine Platinelektrode dient als Gegenelektrode (GE) und eine Silberelektrode findet Verwendung als Referenzelektrode (RE). Entscheidend dabei ist, dass der Strahlengang des Spektrometers genau auf das Platinnetz als optisch transparente Elektrode eingestellt ist.^{[144][145]} Näheres zum Aufbau und zur praktischen Durchführung ist dem Kapitel 5.1 zu entnehmen.

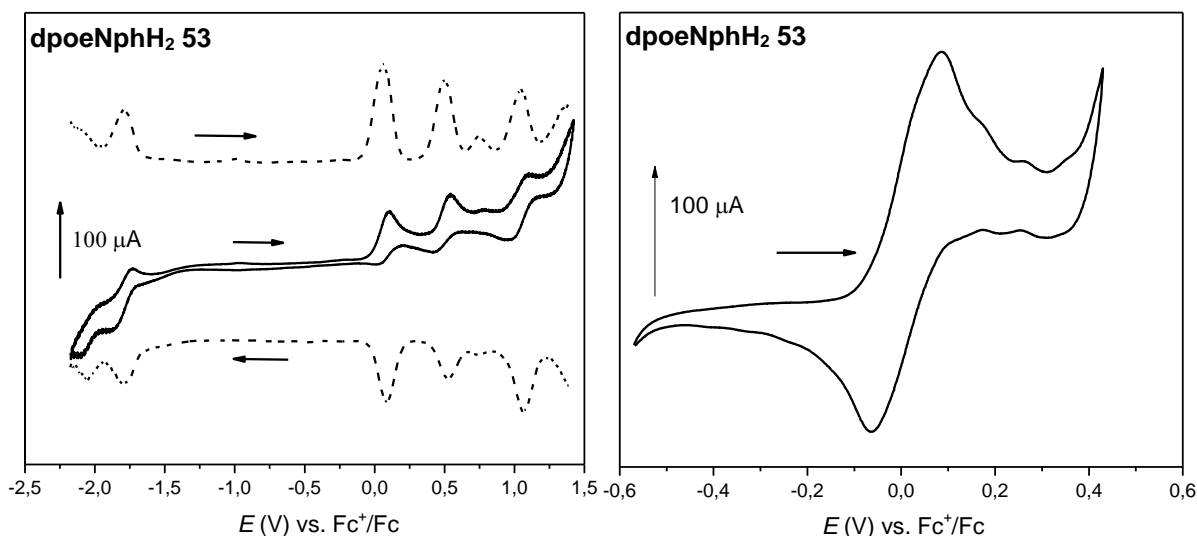


Abbildung 115: Spektroelektrochemische Untersuchung von **53** in Dichlormethan mit 0.2 M *n*NBu₄PF₆ und einer angelegten Spannung von +1100 mV gegen Ferrocenium/Ferrocen.

In Abbildung 115 ist die Kopplung der Elektrolyse bei einer angelegten Spannung von 1100 mV mit der simultanen Aufnahme optischer Spektren von **53** dargestellt. Erkennlich wie für den Fall der Protonierung von **53** geht die Soret-Bande bei 438 nm, mit dem gleichzeitigen Entstehen einer neuen Hauptabsorptionsbande bei 453 nm zurück. Die Q-Banden mit dem Schwerpunkt bei 615 nm verlieren ebenso an Intensität. Einige neue diffuse und sehr breite Banden werden im Bereich über 700 nm beobachtet. Die ungefähren Lagen der isosbestischen Punkte werden bei 317, 376, 447 und 517 nm bestimmt. Eine exakte Bestimmung dieser ist durch das leichte „Verschmieren“ nicht möglich. Die Ergebnisse aus der spektroelektrochemischen Untersuchung sprechen wenig für eine mögliche Reversibilität des ersten Redoxprozesses, was sich jedoch an dieser Stelle nicht abschließend klären lässt.

Auffällig ist, dass die Spektren der kationischen Produkte aus Protonierung und elektrochemischer Oxidation einander stark ähneln. In beiden Fällen kommt es zu einer markanten Verschiebung sowohl der Soret- wie auch der Q-Banden zu größeren Wellenlängen. Möglicherweise ist hierfür eine ähnliche elektronische Struktur bei beiden Spezies, oder aber eine ähnliche Konformation des Makrozyklus verantwortlich (Abb. 116).

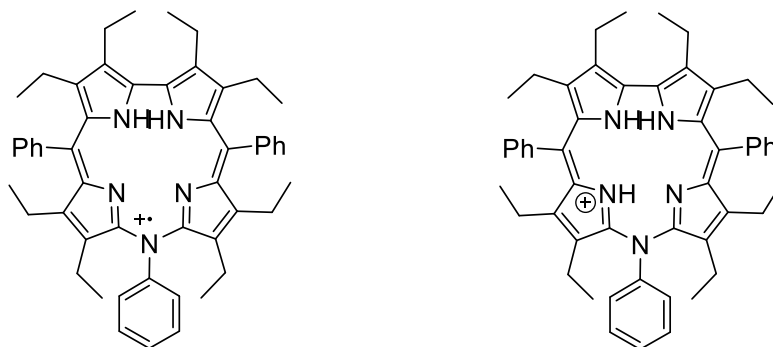


Abbildung 116: Mesomere Grenzstrukturen eines Oxidations- (links) und eines Protonierungsproduktes (rechts) von **53** (ohne Gegenanion gezeigt).

Auch die Kupfer(II)-10-Arylazacorrole wurden elektronisch untersucht. Hierfür werden analog der Messung am freien Liganden **53** bei einem Spannungsvorschub von 100 mV/s in Dichlormethan zyklische und dazugehörige *Square-Wave*-Voltammogramme aufgenommen. Entsprechend den strukturellen Gegebenheiten wird dieselbe Anzahl elektrochemischer Prozesse für Kupferkomplexe verschiedener Azacorrol-Liganden erwartet. Auf den ersten Blick ist jedoch erkenntlich, dass nur zwei Oxidationsprozesse eindeutig in allen CV's bzw. SW's vorliegen.

Für die Komplexe der 10-Heterocorrole mit zweiwertigen Metallen (Ni, Pd, Cu) sollte in allen CV's ein weiterer Reduktionsprozess zu sehen sein.^[59] Eindeutig trifft das nur auf den Komplex **39** mit einem Formalpotential (FP) bei -1637 mV zu, dessen FP in derselben Größenordnung liegt, wie die der korrespondierenden Kupfer(II)-Komplexe aus der Serie der schweren Gruppe-XVI-Heterocorrole (-1670-1877 mV) (Tab. 43). Die Reduktionsprozesse in den restlichen Komplexen sind nicht ausgeprägt genug um zumindest daran eine Abschätzung der Formalpotentiale vorzunehmen.

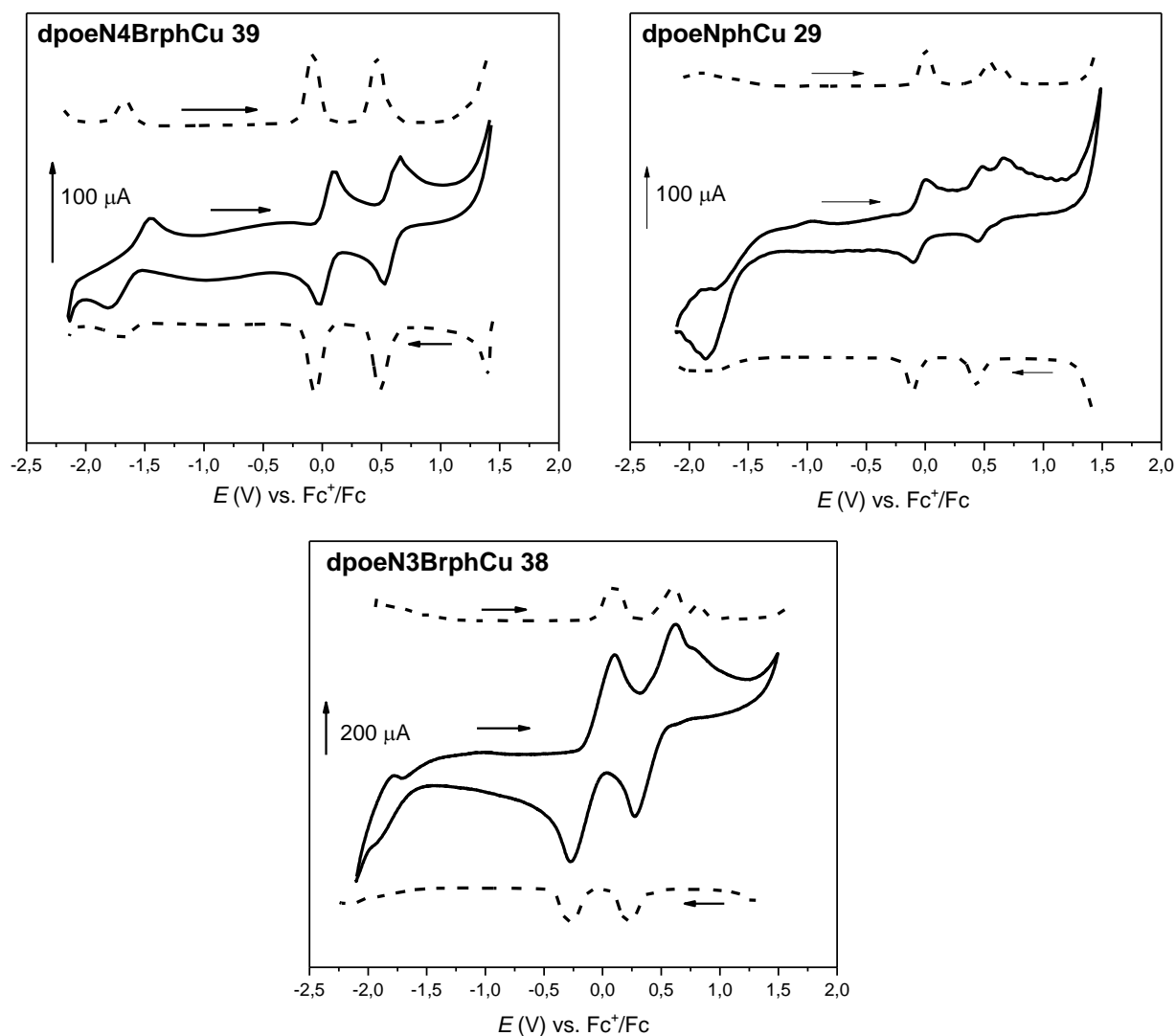


Abbildung 117: Zyklische Voltammogramme bei einem Spannungsvorschub von 100 mV/s (-) und Square-Wave-Voltammogramme (-----) von Kupfer(II)-10-Arylazacorrolen **39**, **29**, **38** intern gegen Ferrocenium/Ferrocen (0.2 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$, RT, in CH_2Cl_2).

Neben dem zweiten Oxidationsschritt im Fall von dpoeNphCu **29** bzw. dpoeN3BrphCu **38** folgt ein weiterer nachgelagerter Prozess, welcher auf der Reduktionsseite kein Gegenstück findet. Dies spricht für einen irreversiblen Prozess. Im Rahmen der Messgenauigkeit schwanken die Formalpotentiale leicht für den ersten (47-96 mV) bzw. den zweiten Oxidationsprozess (464-593 mV; Tab. 43). Der Vergleich der FP der anderen 10-Heterocorrole mit denen der 10-Azacorrole zeigt eine große Ähnlichkeit, jedoch ist ein struktureller Zusammenhang zum Redoxverhalten beispielsweise in Abhängigkeit von der effektiven Konjugationslänge des aromatischen 18- π -Systems im jeweiligen Makrozyklus nicht erkennbar.

Tabelle 43: Elektrochemische Formalpotentiale der Kupfer(II)-10-Heterocorrole

 (29, 38, 39, 10, 80, 79)^[59] bei jeweiligen Spannungsvorschub in Dichlormethan (0.2 M *n*NBu₄PF₆).

	$E_{1/2}$ (Red.) / mV	$E_{1/2}$ (1. Ox.) / mV	$E_{1/2}$ (2. Ox.) / mV
dpoeNphCu (29) ^a	-	95	478
dpoeN3BrphCu (38) ^a	-	52	464
dpoeN4BrphCu (39) ^a	-1637	47	593
dpoeOCu (10) ^b	-1877	90	625
dpoeSCu (80) ^b	-1825	70	534
dpoeSeCu (79) ^b	-1670	76	530

^a bei 100 mV/s; ^b bei 200 mV/s.

Der dritte vermeintlich irreversible Oxidationsschritt bei etwa 750 mV wurde bereits bei analogen Ni(II)-Komplexen beobachtet.^[59] Der Autor interpretiert diese Beobachtung mit einer potenziellen Dimerbildung durch das sogenannte „ π -stacking“ bzw. die Entstehung weiterer radikalischer Spezies, die sich zu aggregieren scheinen.^[12] Inwiefern dieser Befund auf die untersuchten Kupfer(II)-Komplexe zutrifft, soll anhand weiterer CV-Messungen untersucht. Bei dem Experiment handelt es sich um analoge Messungen, jedoch wird das Messfenster im oxidativen Bereich schmaler gewählt um Folgereaktionen möglichst zu unterbinden.

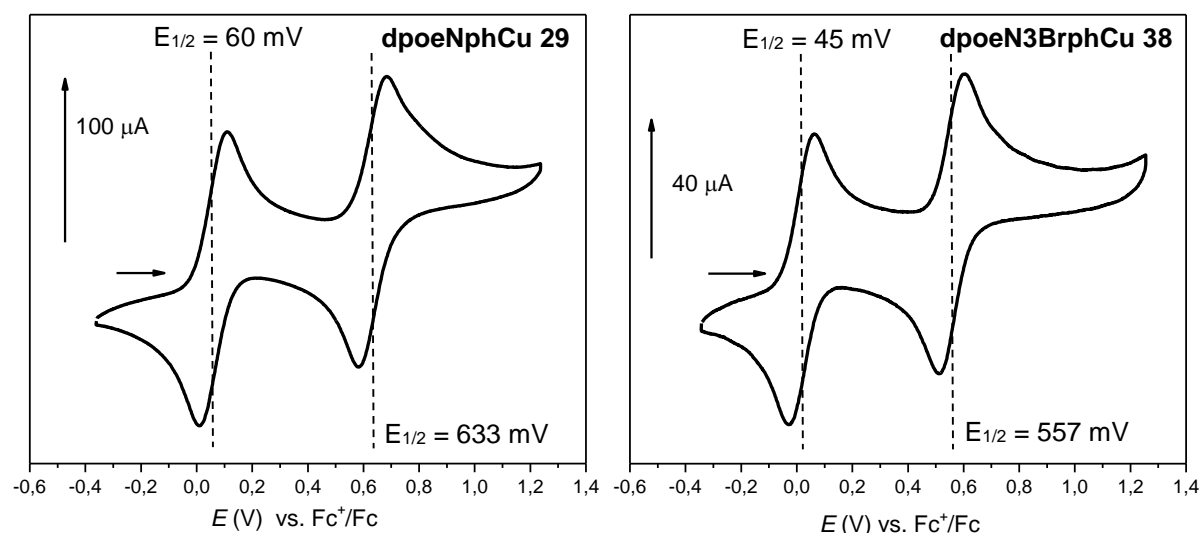


Abbildung 118: Zyklische Voltammogramme der beiden quasireversiblen Redoxprozesse bei einem Spannungsvorschub von 1000 mV/s von Kupfer(II)-10-Arylazacorrolen **29**, **38**; intern referenziert gegen Ferrocenium/Ferrocen (0.2 M *n*NBu₄PF₆, RT, in CH₂Cl₂).

In Abbildung 118 sind die CV's von Kupfer(II)-Komplexen unter der Angabe der jeweiligen FP illustriert. Das Experiment zeigt eindeutig zwei klare Oxidationsschritte ohne weitere nachgelagerte Prozesse.

Die Studie zum Redoxverhalten der Kupfer(II)-10-Azacorrole liefert keine Auskunft über die Natur der Prozesse, damit sind im Wesentlichen zwei mögliche Szenarien gemeint. Zum einem sind Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse am Zentralatom möglich, und zum anderen können die Liganden sich gleichermaßen an den Elektronentransfers beteiligen. Die Cyclovoltammetrie ist prinzipiell nicht gut als Methode zur Unterscheidung metall- und ligandenzentrierter Prozesse geeignet. Eine Kombination aus UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie bietet dagegen eine Möglichkeit zur genaueren Differenzierung der Prozesse an. Die Begründung findet man in der Besetzung von HOMO und LUMO und dem damit verbundenen energetischem Abstand zwischen den einzelnen Redoxschritten. Dieser Abstand verändert sich für die durch die elektrochemischen Prozesse generierten Radikalkationen bzw. -anionen. Falls sich das Erscheinungsbild der optischen Spektren von den *in situ* erzeugten Spezies deutlich von dem der Ausgangsverbindung unterscheidet, ist dieser Prozess aller Wahrscheinlichkeit nach ligandenzentriert. Bei den metallzentrierten Prozessen bleibt dagegen für porphyrinoide Systeme die charakteristische Struktur der Absorptionsbanden im Spektrum erhalten.^{[146][147]}

In Abbildung 119 ist die spektroelektrochemische Untersuchung der Kupfer(II)-Komplexe dargestellt. Die Messung erfolgt analog zu dpoeNphH₂ **53** in einer 0.2 M *n*NBu₄PF₆-haltigen Dichlormethanolösung bei einer angelegten Spannung von 1200 mV bzw. 1300 mV gegen Ferrocenium/Ferrocen. Untersucht wird damit der erste Oxidationsschritt, welcher erwartungsgemäß für die nahezu identischen Kupfer(II)-Systeme ähnliche optischen Spektren liefert.

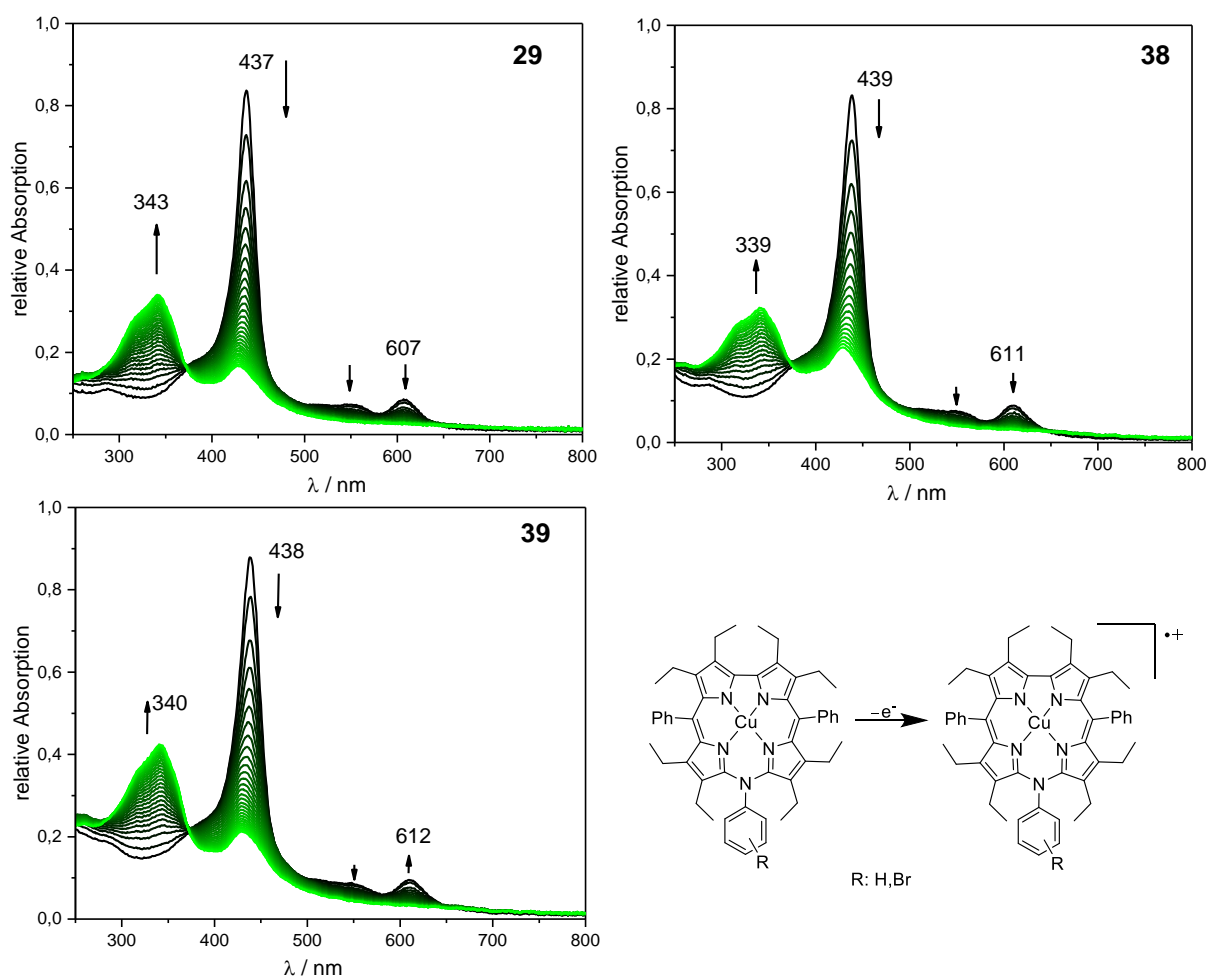


Abbildung 119: Spektroelektrochemische Untersuchung der 1. Oxidation von Kupfer(II)-10-Arylazacorrolen **29**, **38**, **39** in Dichlormethan mit 0.2 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$ und einer angelegten Spannung von 1200-1300 mV gegen Ferrocenium/Ferrocen.

Der Verlauf der elektrochemischen Reaktion mit der unvollständigen Oxidation zum Radikalkation ist farbig dargestellt. Zusätzlich werden der Rückgang von den ursprünglichen Absorptionen sowie das Erscheinen neuer Banden mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Soret-Bande um 440 nm geht zurück und eine breite und diffuse Bande um 340 nm mit deutlich geringerer Intensität entsteht. Die Q-Banden gehen bei allen Messungen gleichermaßen zurück, jedoch werden nur sehr schwache neue Absorptionen stattdessen beobachtet. Zwei isosbestische Punkte (dpoeNphCu **29**: 372, 650 nm; dpoeN3BrphCu **38**: 376, 648 nm; dpoeN4BrphCu **39**: 373, 658 nm) sind für alle Messungen typisch und weichen nur geringfügig voneinander ab. Das Vorhandensein der isosbestischen Punkte erlaubt die Annahme, dass es sich bei der ersten Oxidation um einen selektiven und zugleich reversiblen Prozess handelt. Der Versuch die zweite Oxidation mithilfe der Elektrolyse in einem Zweielektronenprozess

zu adressieren scheitert, da der Messbereich der hier verwendeten Methode dies nicht erlaubt.

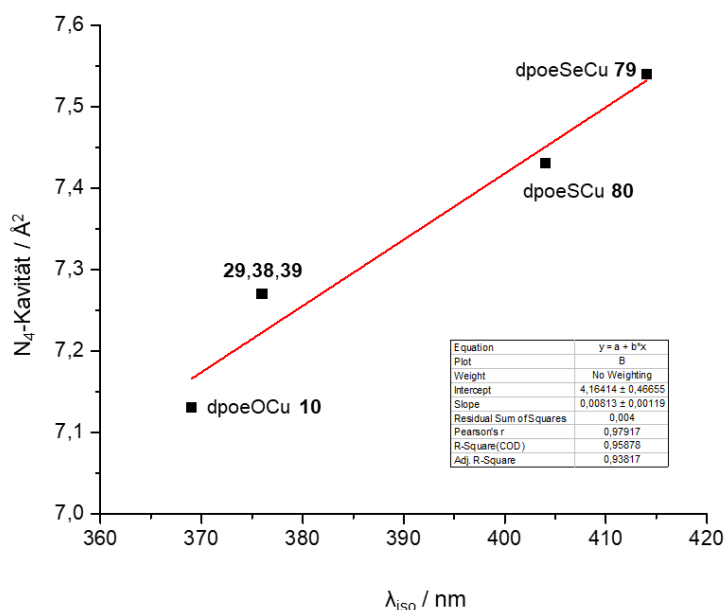
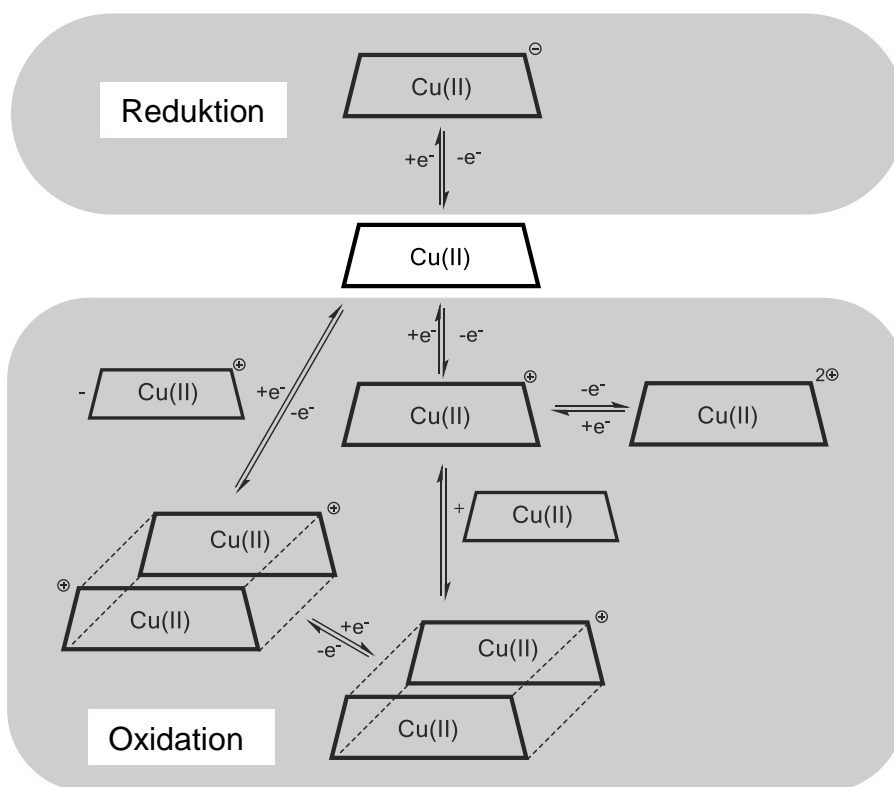


Abbildung 120: Die Lage eines ausgewählten isosbestischen Punktes im jeweiligen Kupfer(II)-10-Heterocorrol **10**, **29**, **38**, **39**, **80**, **79** in Abhängigkeit von der Größe der N₄-Kavität.^[59]

Die Lage einer der isosbestischen Punkte aus der Serie der Kupfer(II)-10-Heterocorrole wird den Kavitätsgrößen der Liganden gegenübergestellt. In Abbildung 120 ist ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Größe des Makrozyklus und der Lage des jeweiligen isosbestischen Punktes ersichtlich, wobei die 10-Azacorrole den Platz zwischen dem 10-Oxa- **10** und 10-Thiacorrol **80** einnehmen. Die erste Oxidation erscheint damit für alle Kupfer-10-Heterocorrole im Wesentlichen ligandenzentriert. Das steht im Einklang mit den Beobachtungen von *J. Rösner*, der das Redoxverhalten für die 10-Heterocorrole der Gruppe XVI als eine direkte Eigenschaft des Liganden postuliert und dies mithilfe der gekoppelten EPR-Spektroskopie bestätigt.^[59]

Abbildung 121: Möglicher EC-Mechanismus der Redoxvorgänge.^[59]

Die zyklischen Voltammogramme mit drei Elektronentransfervorgängen, sowie die Ligandenzentrierung der Redoxprozesse wurden bereits bei Cu(II)- bzw. Ni(II)-10-Heterocorrolen beobachtet und mit einem passenden EC-Mechanismus unter der Berücksichtigung der oben genannten Aspekte beschrieben. In Abbildung 121 ist dieser veranschaulicht und liefert größtenteils für die Beobachtungen an Kupfer(II)-10-Arylazacorrole eine plausible Erklärung. Problematisch bei dem aufgestellten EC-Mechanismus scheint jedoch die quasireversible Reduktion zu sein, die lediglich für dpoeN4BrphCu **39** einen klaren Redoxvorgang darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird analog zur gezielten Protonierung der inneren pyrrolischen Stickstoffatome am freien Liganden **53** mit TFA die Reaktivität des Stickstoffatoms in der 10-Position von 10-Arylazacorrolen untersucht. Zu diesem Zweck eignet sich auf Grund der blockierten pyrrolischen Stickstoffatome, die nicht mehr adressiert werden können, besonders gut eine metallierte Verbindung. Für die Studien wird die Nickel(II)-Spezies herangezogen.

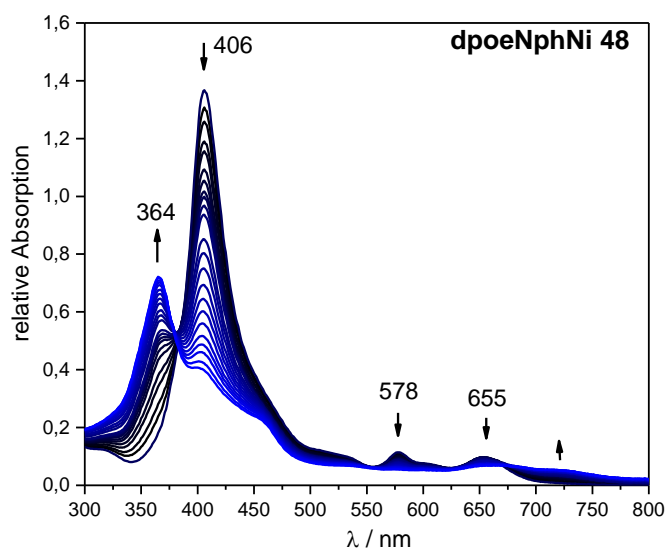
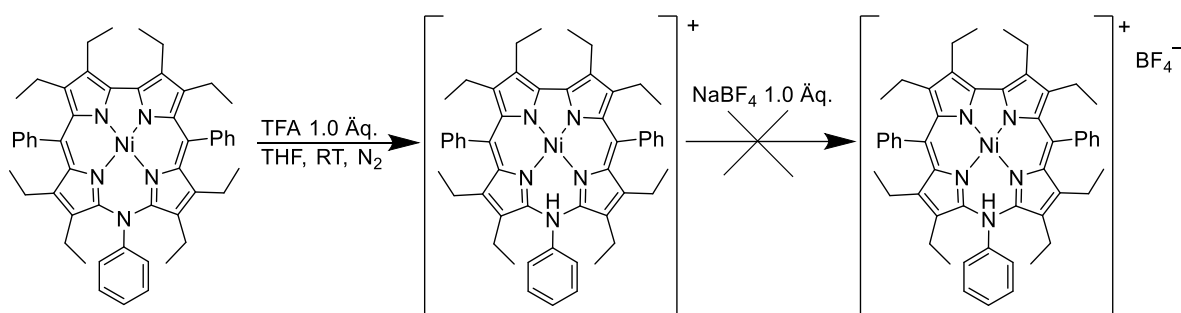


Abbildung 122: Optische Spektren zur gezielter Protonierung des Stickstoffatoms in 10-Position am dpoeNphNi **48** mit TFA in THF.

Das Ergebnis der Studien ist in Abbildung 122 dargestellt und zeigt einen eindeutigen Verlauf der Reaktion mit TFA, bei der die Hauptabsorptionsbande um 42 nm hypsochrom verschoben ist, mit einem gleichzeitigen Verlust der Intensität (um ca. Faktor 2). Die Q-Banden bei 578 nm und 655 nm gehen gleichermaßen zurück und neue breite, rotverschobenen Q-Banden entstehen bei ca. 725 nm. Es lassen sich zwei isosbestische Punkte bei ca. 360 nm und 660 nm lokalisieren. Diese Beobachtung deutet auf einen selektiven und zugleich reversiblen Prozess. Der Versuch, durch Austausch des Gegenions gegen Tetrafluorborat kristallines Material zu erhalten, gelang nicht (Schema 35).



Schema 35: Darstellung der gezielten Protonierung am Stickstoffatom in 10-Position in dpoeNphNi **48** mit TFA und darauffolgender Versuch eines Gegenanionenaustausches mit NaBF₄.

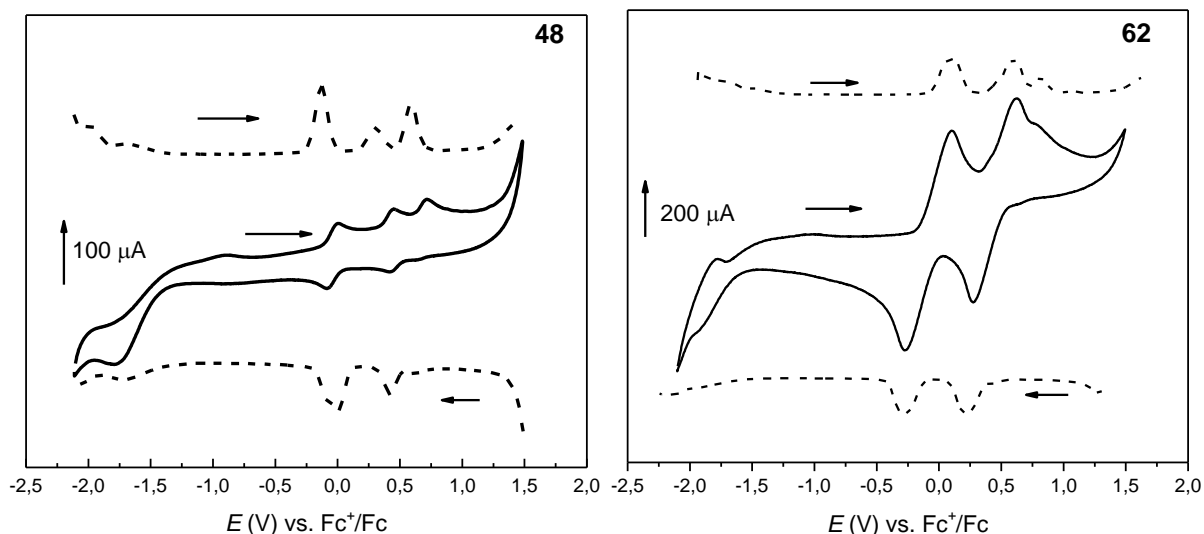


Abbildung 123: Zykliche (-) und Square-Wave-Voltammogramme (-----) der Nickel(II)-Komplexe **48**, **62** bei einem Spannungsvorschub von 1000 mV/s intern referenziert gegen Ferrocenium/Ferrocen (0.2 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$, RT, in CH_2Cl_2).

Von den Nickelderivaten **48** und **62** werden in Dichlormethan bei einem Spannungsvorschub von 1000 mV/s CV's und SW's aufgenommen (Abb. 123). Die CV's weisen eine große Ähnlichkeit für die Potenziallagen bzw. der Anzahl an Redoxprozessen mit den Kupfer(II)-Komplexen auf. Charakteristisch dabei sind zwei ausgeprägte quasireversible Oxidationsschritte bei 46/190 mV bzw. 432/447 mV sowie ein Reduktionsprozess, wobei für die letzteren bei beiden Messungen die Lage der FP nur geschätzt wird. Ähnlich wie bei Kupfer(II)-Systemen wird bei ca. 650 mV sowohl in CV's als auch in SW's ein weiterer Oxidationsprozess identifiziert. Die Dimerbildung durch das π -stacking oder Aggregate aus den weiteren Radikalen können für diese Folgeprozesse verantwortlich sein.

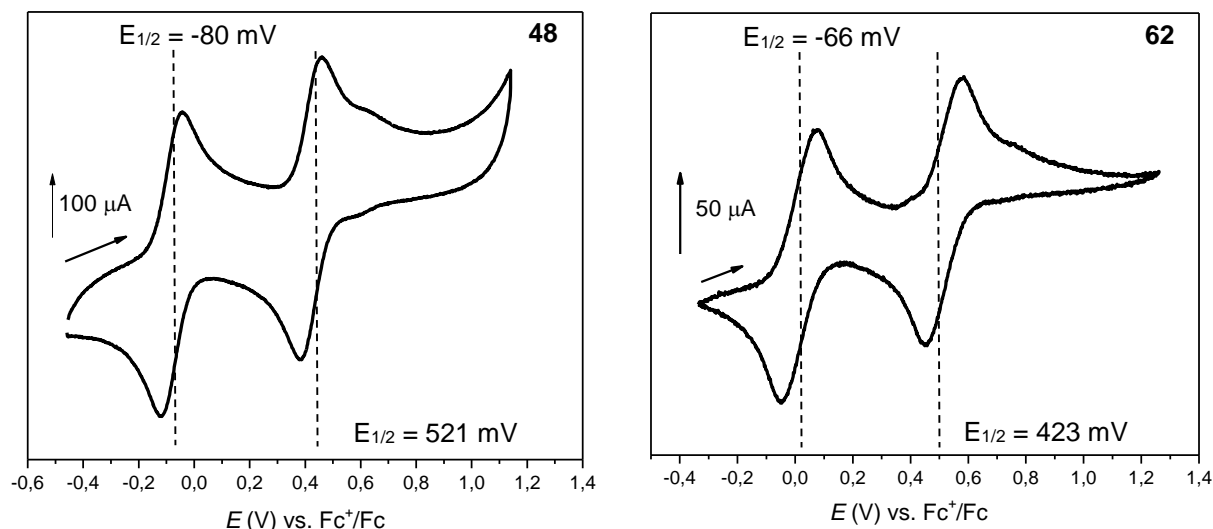


Abbildung 124: Zykliche Voltammogramme der beiden quasireversiblen Redoxprozesse der Nickel(II)-Komplexe **48**, **62** bei einem Spannungsvorschub von 1000 mV/s; intern referenziert gegen Ferrocenium/Ferrocen (0.2 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$, RT, in CH_2Cl_2).

Zwei weitere Messungen im schmalen Messfenster (-400 mV-1200 mV) werden im oxidativen Bereich durchgeführt, um Folgereaktion zu unterbinden (Abb. 124). Die Messergebnisse zeigen neben zwei Oxidationsschritten im Fall von dpoeNphNi **48** einen weiteren schwachen Folgeprozess bei etwa 600 mV. Der Vergleich zu den ursprünglichen CV's bestätigt die sekundäre Natur des dritten Prozesses.^[148] Bei den Messungen kann bis auf kleinere Abweichungen aufgrund der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von dem Spannungsvorschub beobachtet werden.

Tabelle 44: Elektrochemische Formalpotentiale der Nickel(II)-Komplexe **48**, **62**, **86**, **85**, **81**, **82**, **88** (alle in Dichlormethan)

	$E_{1/2}$ (Red.) / mV	$E_{1/2}$ (1. Ox.) / mV	$E_{1/2}$ (2. Ox.) / mV	$E_{1/2}$ (3. Ox.) / mV
dpoeNphNi (48) ^a	-1337	46	432	596
dpoeN3BrphNi (62) ^a	-	190	447	-
dmesNbnNi (86) ^{[22],b}	-2001	181	718	-
dpoeONi (85) ^{[59],c}	-1923	20	497	809
dpoeSNi (81) ^{[59],c}	-1610	103	540	843
dpoeSeNi (82) ^{[59],c}	-1688	36	514	789
dimesONi (88) ^{[93],b}	-1750	297	778	-

^a bei 100 mV/s (0.2 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$); ^b 100 mV/s (0.1 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$); ^c bei 200 mV/s in Dichlormethan (0.2 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$).

In der Tabelle 44 sind die elektrochemischen Daten zusammengefasst, um einen Vergleich mit den literaturbekannten Nickel(II)-10-Heterocorrol-Komplexen zu ermöglichen. Auffällig dabei ist, dass nicht alle hier betrachteten Nickel(II)-Komplexe eine Folgereaktion zeigen. Teilweise fehlt der dritte Oxidationsschritt komplett, wie im Falle der Ni(II)-Porphyrine.^[149]

Ein stark verschobener und in seiner Potenziallage erster Reduktionsschritt für dpoeNphNi **48** ist dabei besonders auffällig. Im Vergleich zu der ersten Reduktion analoger Ni(II)-Komplexe weicht der FP mit -1337 mV verhältnismäßig stark ab. Die restlichen Potenziallagen der Redoxprozesse stehen im Wesentlichen im Einklang mit denen bekannter Nickel(II)-10-Heterocorrole.

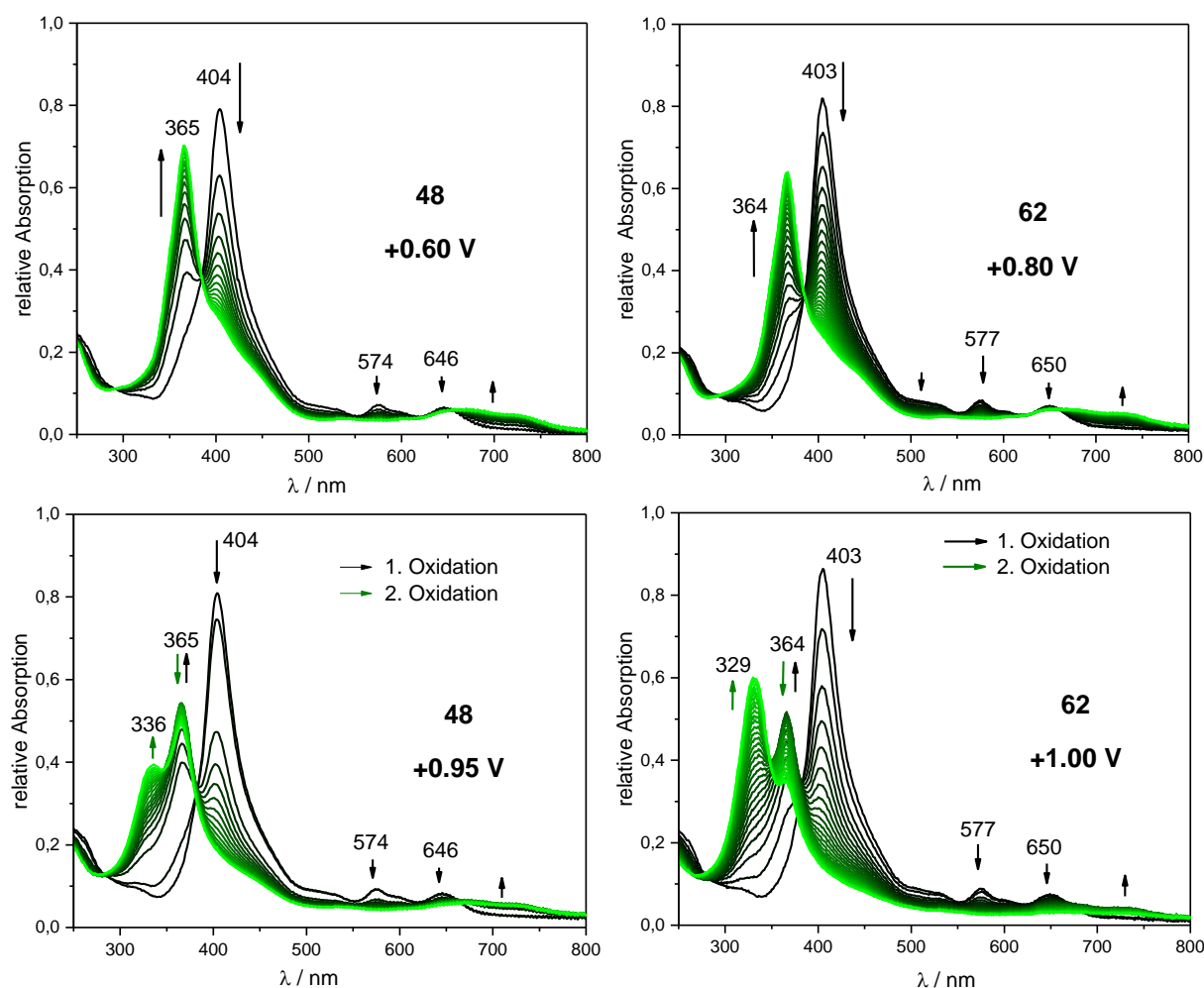


Abbildung 125: Spektroelektrochemische Untersuchung der 1. Oxidation der Nickel(II)-Komplexe **48**, **62** (oben), sowie der 1. und 2. Oxidation zusammen (unten), intern referenziert gegen Ferrocenium/Ferrocen in Dichlormethan mit 0.2 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$ und der jeweils angegebenen Spannung von 600-1000 mV.

Die Untersuchung der Oxidationsprozesse von den Nickel(II)-Komplexen erfolgt mithilfe spektroelektrochemischer Studien. Hierfür werden die Experimente unter analogen Bedingungen wie für Kupfer(II)-Komplexe bei einer angelegten Spannung von 600-800 mV gegen Ferrocenium/Ferrocen durchgeführt. In Abbildung 125 (oben) sind die optischen Spektren der 1. Oxidation dargestellt. Sie zeigen ein mit den Kupfer(II)-Systemen vergleichbares Bild. Dabei geht die Intensität der Soret-Bande bei 403/404 nm zurück, während eine neue stark hypsochrome Hauptabsorptionsbande bei 364/365 nm entsteht. Im Vergleich zu den Kupferverbindungen, bei denen neben dem Rückgang der Q-Banden nur kaum wahrnehmbare und stark verbreiterte rotverschobene Banden beobachtet werden, sind die Absorptionen der oxidierten Nickel(II)-10-Azacorrole deutlich intensiver. Diese Beobachtung unterstützt eine Einelektronenoxidation des Liganden, mit einem zu vernachlässigenden Einfluss des Zentralatoms. Das Vorhandensein der isosbestischen Punkte bei 385/385 nm und 655/660 nm weist zudem auf hohe Selektivität und Reversibilität des ersten Oxidationsschrittes hin (Tab. 45).

Tabelle 45: Zusammenfassung der spektroelektrochemischen Einelektronenoxidationen der Nickel(II)-Komplexe **48**, **85**, **81**, **82**.^[59] $\Delta\lambda_{\max}$ gibt die Korrelation zwischen beiden Soret-Banden an.

	$\Delta\lambda_{\max}$	λ_{iso1}	λ_{iso2}
dpoeNphNi (48)	39	385	655
dpoeONi(85)	43	369	700
dpoeSNi (81)	31	386	711
dpoeSeNi (82)	31	391	755

Mit einer Blauverschiebung der Soret-Bande von 39 nm findet sich **48** im allgemeinen Trend für die 10-Heterocorrole unterschiedlicher Größe wieder. Die Lagen der isosbestischen Punkte zeigen dagegen keine Systematik.

Interessanterweise sind die UV/Vis-Spektren aus der Protonierungsstudie an N5 denen aus der spektroelektrochemischen Untersuchung für den ersten Oxidationsprozess identisch. Offenbar wirken Protonen somit nicht als Säure sondern als Oxidationsmittel auf Nickel-10-Azacorrole.

Der zweite Oxidationsschritt wird bei einer angelegten Spannung von 950-1000 mV realisiert (Abb. 125, unten). Dabei ist es gelungen, mithilfe der optischen Spektren die schrittweise Erzeugung des Dikations unter Durchlaufen einer stabilen

[dpoeN3YphNi]⁺-Spezies (Y: H, Br), zu erfassen. Beim zweiten Oxidationsschritt geht die Intensität der Hauptabsorptionsbande des Monokations bei 364/365 nm zurück, und eine neue Bande bei 336/329 nm entsteht. Ähnliches Verhalten wird in anderen Nickel(II)-10-Heterocorrolkomplexen beobachtet.^[59] Für die neuen Absorptionen kann keine exakte Lage für den isosbestischen Punkt bestimmt werden. Dieser liegt in etwa bei 347 nm. Aus den spektroelektrochemischen Untersuchungen geht gleichermaßen wie für den ersten Oxidationsschritt hervor, dass es sich dabei um einen ligandenzentrierten Prozess handelt.

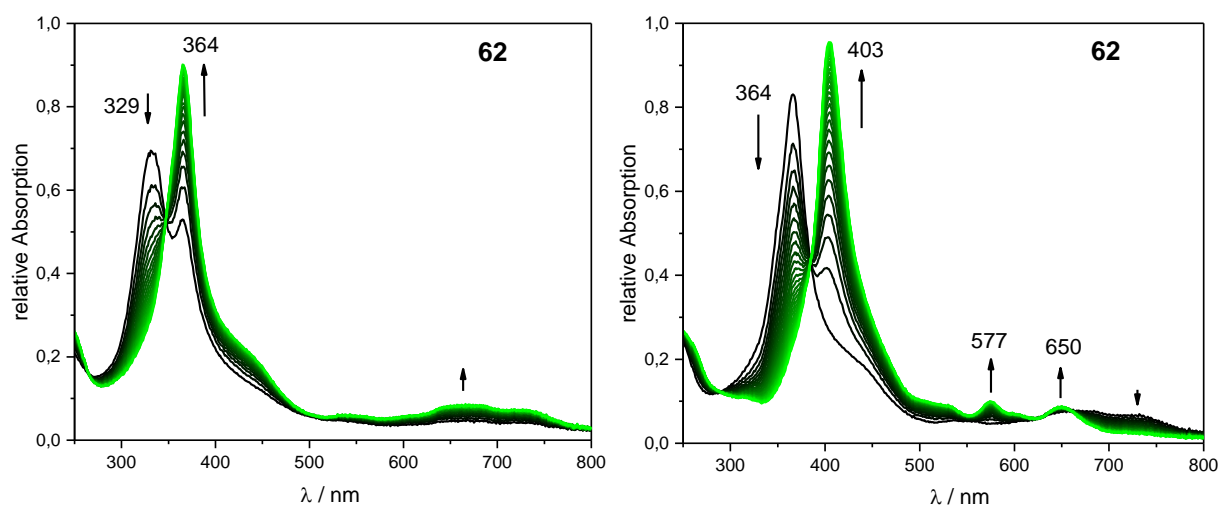


Abbildung 126: Spektroelektrochemische Untersuchung der Reversibilität beider oxidativen Prozesse von dpoeN3BrPhNi **62** in Dichlormethan mit 0.2 M *n*NBu₄PF₆ und einer angelegten Spannung von +700 mV (links) bzw. von +300 mV (rechts), intern referenziert gegen Ferrocenium/Ferrocen.

Das „Verschmieren“ des isosbestischen Punkts für die zweite Oxidation bei beiden Nickel(II)-Komplexen wirft die Frage nach der Selektivität und Reversibilität des zweiten Oxidationsschritts auf. Zur Untersuchung der Reversibilität wird eine Reihe an Experimenten mit nahezu allen in dieser Arbeit dargestellten Komplexen durchgeführt, in denen schrittweise das Potential reduziert wird. Exemplarisch wird an dieser Stelle die Studie am dpoeN3BrphNi-Komplex **62** diskutiert.

Im genannten Fall wird das Potential im Anschluss an den zweiten Oxidationsschritt auf 700 mV reduziert, was zur Bildung des stabilen [dpoeN3BrphNi]⁺-Kations mit einem isosbestischen Punkt bei 347 nm führt. Wird das Potenzial weiter auf 300 mV reduziert, so bildet sich das neutrale Nickel(II)-10-Azacorrol unter der Ausbildung der bereits bekannten isosbestischen Punkte bei 385 nm und 660 nm reversibel zurück. Ähnliches wird auch für die anderen Komplexe beobachtet. Hieraus kann geschlossen

werden, dass beide Oxidationsschritte unter den Messbedingungen selektiv und reversibel verlaufen.

Die Palladium(II)- und die Platin(II)-Verbindungen des N-Phenylazacorrols werden analog dem Nickelkomplex **48** einer Protonierungsstudie unterzogen. Die mittels der optischen Spektroskopie erfassten Messergebnisse zeigen große Ähnlichkeit mit denen, die von dpoeNphNi **48** erhalten wurden (Abb. 127, oben).

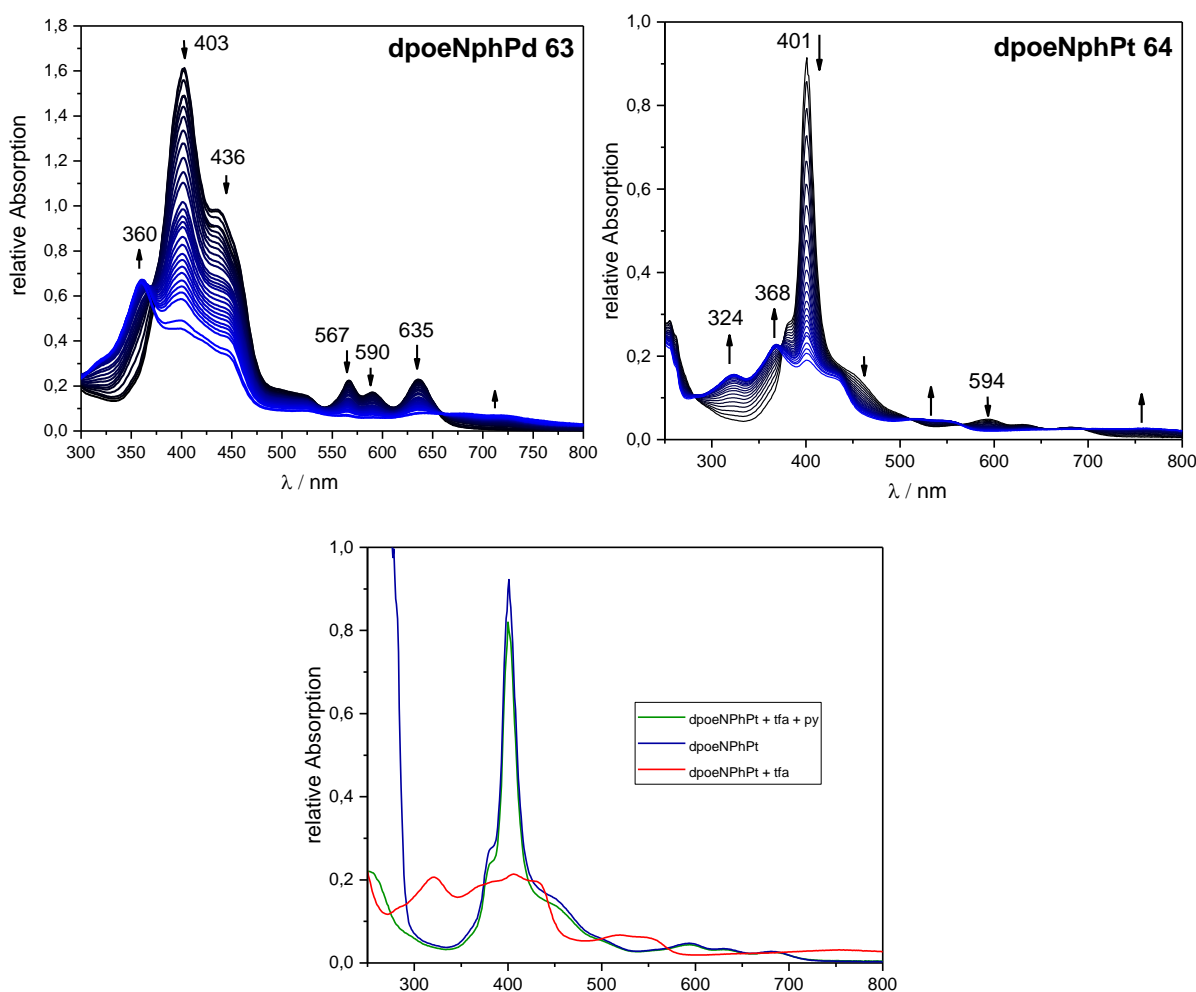


Abbildung 127: Optische Spektren der Protonierungsstudie an Platin(II)- **64** und Palladium(II)-10-Azacorrolkomplexen **63**, sowie UV/Vis-Spektren der Untersuchung zur Reversibilität des Prozesses an dpoeNphPt **64** (THF).

Die Intensitäten der scharfen Absorptionsbanden bei 401/403 nm sowie der Schulter bei 436 nm in **63** nehmen sehr stark im Verlaufe des Experiments ab. Simultan treten neue verbreiterte und weniger intensive Banden im Bereich 300-370 nm auf, die in etwa einem Drittel der ursprünglichen Intensität der Hauptabsorptionen der Ausgangsverbindungen entsprechen. Die zahlreichen Absorptionen im Q-

Bandenbereich gehen zurück und neue sehr schwache Banden treten rotverschoben auf. Die neuen Banden erstrecken sich teilweise in den NIR-Bereich (engl.: *near-infrared*).

Die tropfenweise Zugabe einer Pyridin-Lösung in THF zu der kationischen dpoeNphPt-Verbindung liefert den neutralen Platin(II)-Komplex **64** zurück (Abb. 127, unten). Diese Experimente werden mit allen Komplexen aus der Serie mit einem analogen Ergebnis durchgeführt.

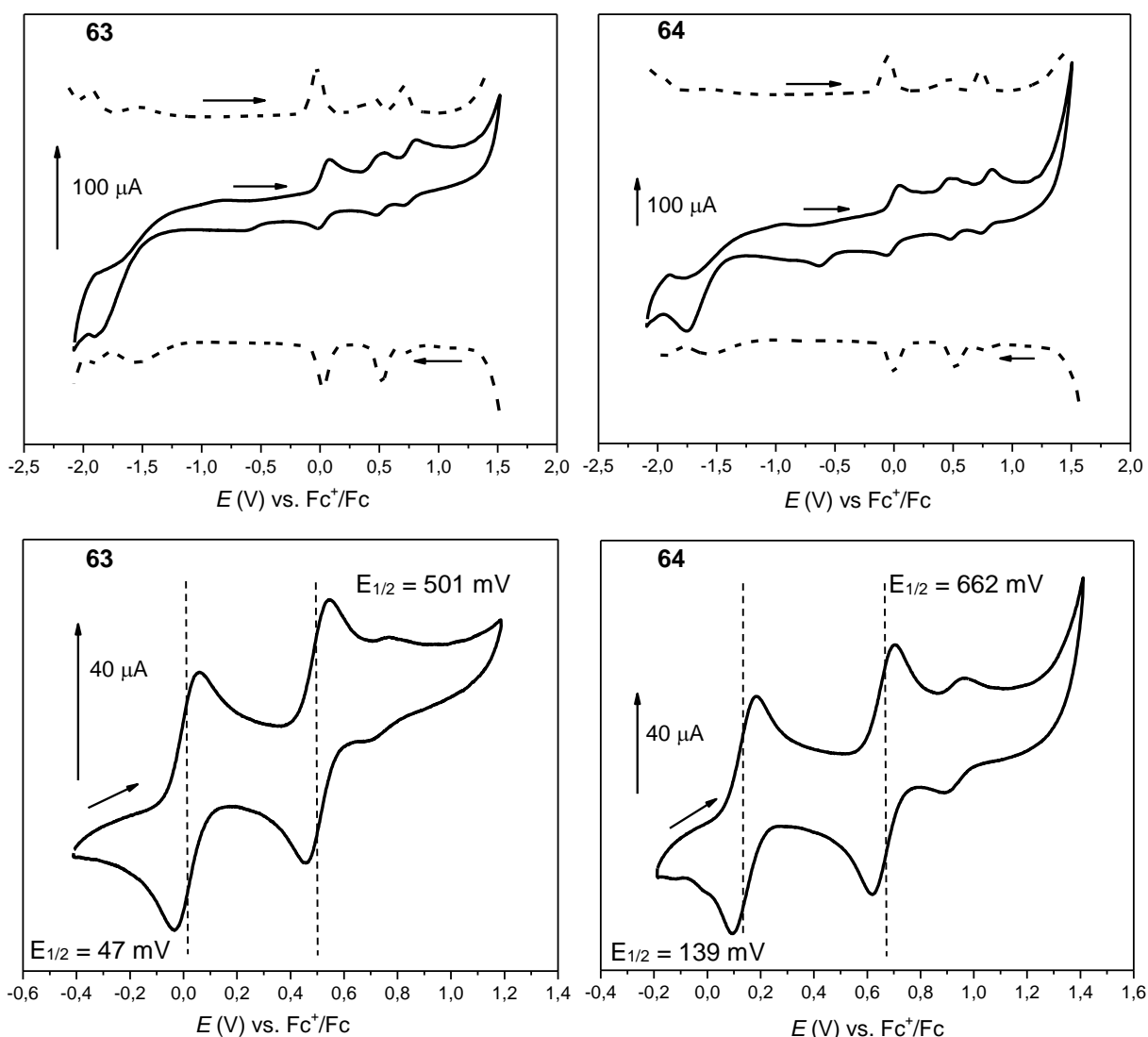


Abbildung 128: Zyklische (-) und Square-Wave-Voltammogramme (-----) der Platin(II)- und Palladium(II)-10-Azacorrolkomplexe **63-64** bei einem Spannungsvorschub von 100 mV/s (oben) bzw. 1000 mV/s (unten; 0.2 M *n*NBu₄PF₆, RT, in CH₂Cl₂).

Von den Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen werden zyklische und SW-Voltammogramme bei einem Vorschub von 100 mV/s in Dichlormethan aufgenommen (Abb. 128, oben). Der

Vergleich mit dem Komplex dpoeNphNi **48** zeigt erneut eine große Ähnlichkeit hinsichtlich der Anzahl und der Potenziallagen bei den elektrochemischen Reaktionen in allen Komplexen untereinander. Dabei werden neben einer Reduktion zwei quasireversible Oxidationsschritte und ein weiterer irreversibler Oxidationsprozess identifiziert. In der Tabelle 46 sind die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung an den 10-Azacorrol-Komplexen detailliert zusammengefasst.

In Anbetracht der Messgenauigkeiten werden bei allen Metall-10-Azacorrolen **48**, **63**, **64** ähnliche FP's ermittelt. Dadurch kann keine wirkliche Differenzierung in Hinblick auf Elektronegativität bzw. Lewis-Acidität des jeweiligen Metalls aus der Serie der 10-Azacorrole vorgenommen werden. Unter den Palladiumkomplexen aus der Tabelle 46 ist die Potenziallage der quasireversiblen Reduktion in **63** um 400-530 mV verschoben. Die Werte für die 1. und 2. Oxidation in **59** liegen in Größenordnung der Komplexe **89**, **90**, **107**.

Der Versuch die Folgeprozesse in Pd- **63** und Pt-Azacorrolen **64** zu unterbinden, gelingt nur bedingt (Abb. 128, unten). Dies illustrieren die Messungen bei 1000 mV/s, die weiterhin einen Folgeprozess bei etwa 750 mV für **63** bzw. bei 850 mV für **64** zeigen. Dabei ist nur eine sehr leichte Abhängigkeit vom Spannungsvorschub zu sehen.

Tabelle 46: Ermittelte elektrochemische Formalpotentiale der Nickel(II)- **48**, Palladium(II)- **63**, **89**, **90**, **107** und Platin(II)-10-Heterocorrole **64** (alle in Dichlormethan)

	$E_{1/2}$ (Red.) / mV	$E_{1/2}$ (1. Ox.) / mV	$E_{1/2}$ (2. Ox.) / mV	$E_{1/2}$ (3. Ox.) / mV
dpoeNphPt (64) ^a	-1342 ^c	55	486	783
dpoeNphPd (63) ^a	-1349 ^c	49	509	763
dpoeNphNi (48) ^a	-1337 ^c	46	432	596
dpoeOPd (89) ^{[59],b}	-1881	138	643	990
dpoeSPd (90) ^{[59],b}	-1791	164	655	-
dpoeSePd (107)	-1748	111	602	881

^a bei 100 mV/s; ^b bei 200 mV/s; ^c geschätzte Werte.

Aufgrund der bisherigen Beobachtungen, dass für sämtliche 10-Heterocorrol-Komplexe divalenter Übergangsmetallionen die Redoxschritte hauptsächlich an den Liganden ablaufen,^[59] werden auch für die Redoxprozesse bei Palladium- und Platinverbindungen ligandenzentrierte Elektronentransferschritte angenommen. Die elektrochemischen Studien sowie der Vergleich mit den einschlägigen

Untersuchungen an Pt(II)-Porphyrinen^[150] belegen im Wesentlichen diese Annahme. Die Ergebnisse ähneln zudem denen der Nickel(II)-10-Arylazacorrole (Abb. 129).

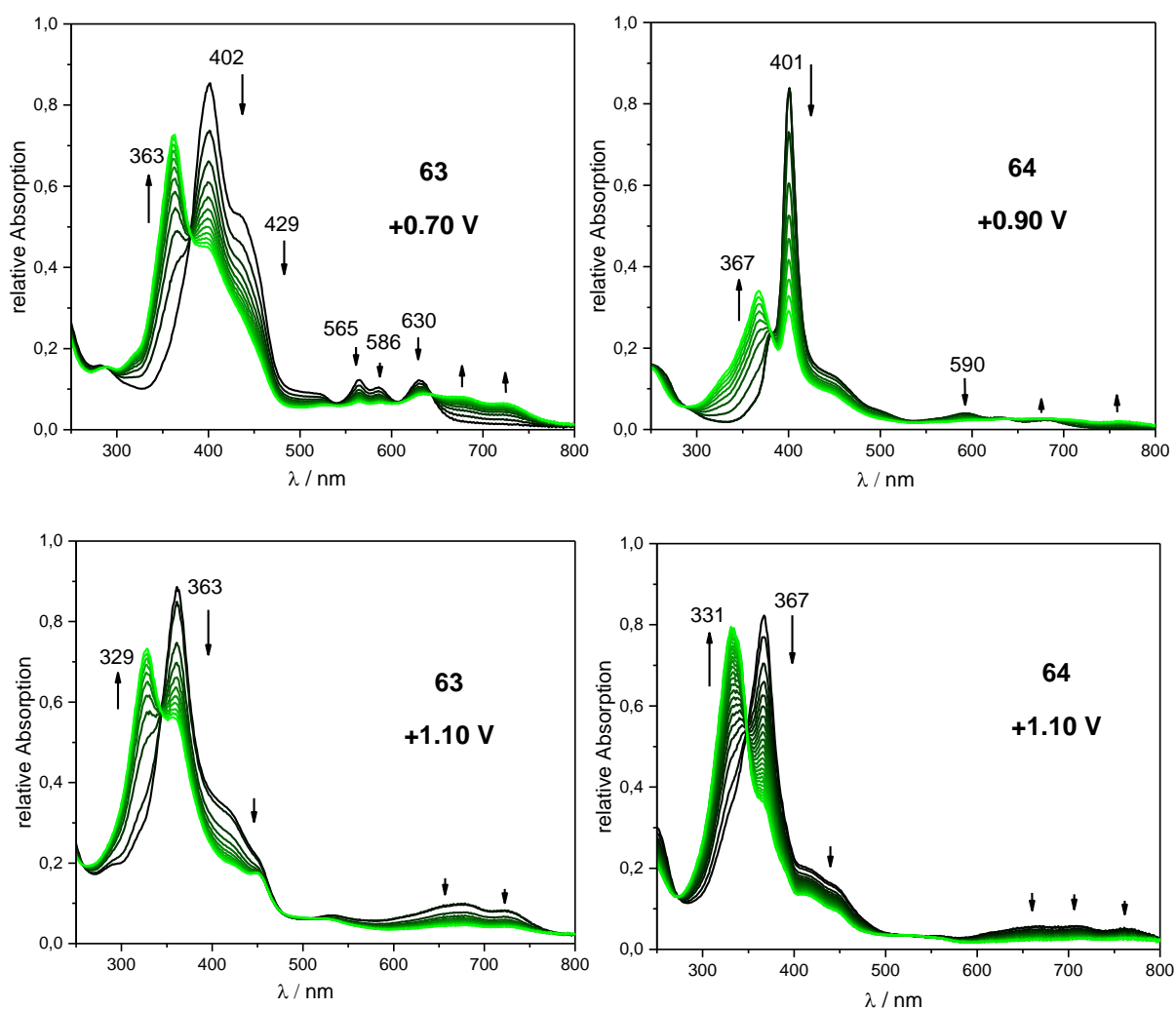


Abbildung 129: Spektroelektrochemische Untersuchung der 1. und 2. Oxidation der Palladium(II)- **63** bzw. Platin(II)-Komplexe **64** in Dichlormethan mit 0.2 M *n*NBu₄PF₆ und einer jeweiligen angelegten Spannung von 700-1100 mV; intern referenziert gegen Ferrocenium/Ferrocen.

Vom besonderen Interesse für die Reaktivitätsstudien sind die fünffach koordinierten Eisen(III) bzw. Mangan(III)-Verbindungen, die jeweils ein redoxaktives Zentralion und einen potentiell labilen Axialliganden enthalten. Neben den 10-Azacorrolen wird im Rahmen der elektrochemischen Untersuchungen Mangan-10-Oxacorrol **58** betrachtet.

Das CV von Komplex **59** weist sowohl zwei Oxidations- als auch zwei Reduktionsprozesse auf. Die Spitzenpotentialaufspaltung bei -1020 mV in **59** entspricht dem Prozess im analogen oeSFeCl **108** und ist demnach auf die Labilität des Axialliganden in 10-Heterocorrolen zurückzuführen.^[45] Diese Annahme unterstützt die Anwesenheit weiterer Prozesse, die mit dem „Hauptprozess“ im oxidativen Bereich um 300 mV stark überlagern (Abb. 130, oben, links).

Für die *meso*-freien Halogen-Fe(III)-10-Thiacorrole ist eine Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) (- 1890 mV – 2080 mV) bekannt, wobei die Potentialspitzen des FP's sehr scharf sind.^[45] Im Gegensatz dazu konnten im CV für Reduktion von dpoeNphFeCl **59** nur sehr schwach ausgeprägte Potentialspitzen bei -1960 mV beobachtet werden. Die SW's liefern ein klares Bild dieses Redoxprozesses.

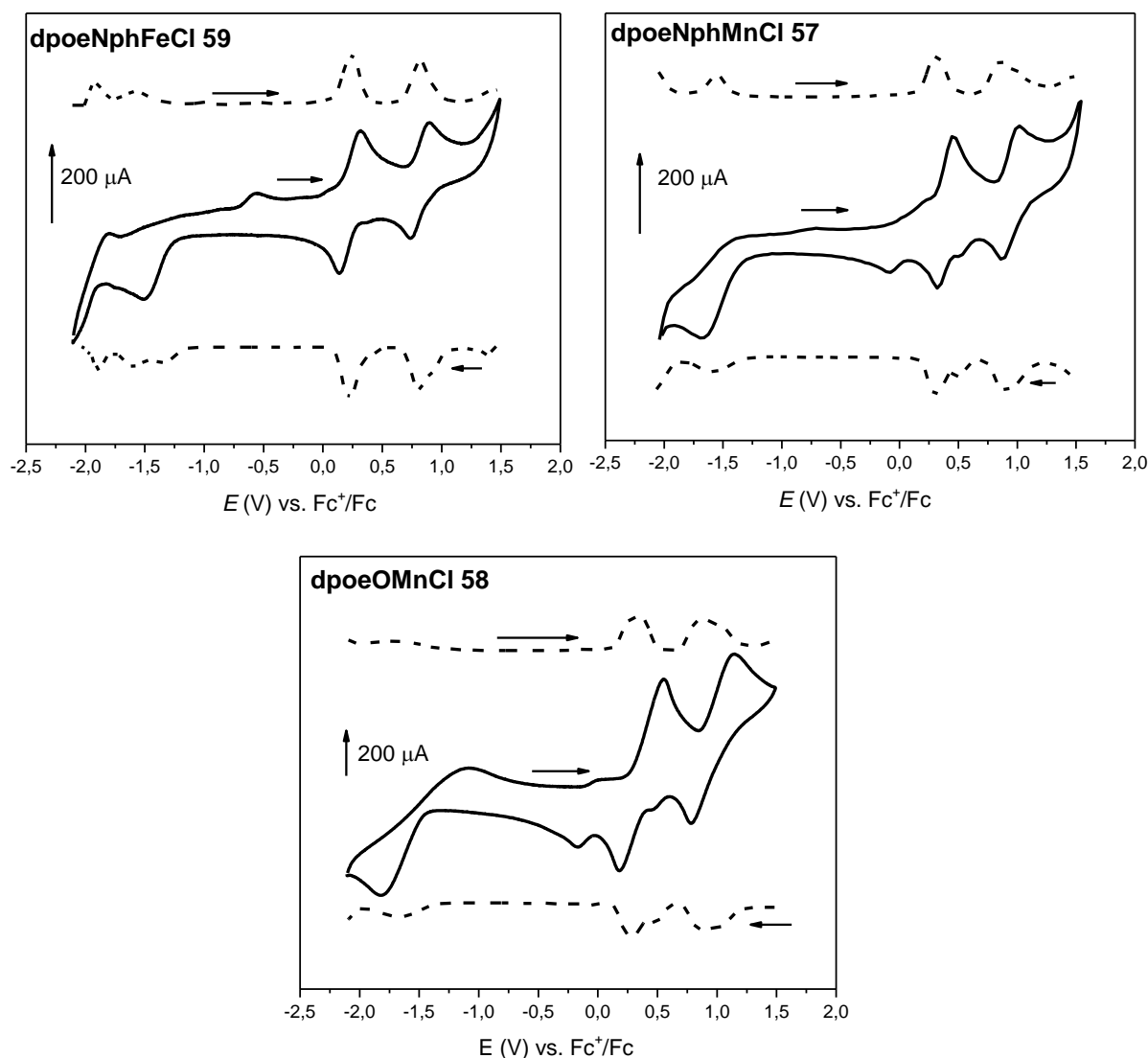


Abbildung 130: Zyklische Voltammogramme bei einem Spannungsvorschub von 1000 mV/s (-) und Square-Wave-Voltammogramme (- -) der fünffach koordinierten 10-Heterocorrolkomplexe des Mangan(III)- bzw. Eisen(III)-Ions **57**, **58**, **59**; intern referenziert gegen Ferrocenium/Ferrocen (0.2 M *n*NBu₄PF₆, RT, in CH₂Cl₂).

Ein ähnliches Bild geben die CV's der Chlorido-Mangan(III)-10-Heterocorrole **57-58** ab, wobei nur drei Elektronentransfervorgänge beobachtet werden. Die Labilität des Axialliganden in **57-58** ist durch die stark überlagerten Oxiadationsprozesse zwischen -250 – 750 mV deutlich erkennbar. Die erste quasireversible Oxidation bei 381 mV

für **57** bzw. bei 367 mV für **58** entspricht der von Mn(III)-Corrolen (oecMn: 360 mV, tpcMn: 320 mV; oec: Trianion des Octaethylcorrols, tpc: Trianion des Triphenylcorrols) und beschreibt die Mn(III)/Mn(IV)-Oxidation.^[151]

Tabelle 47: Ermittelte elektrochemische Formalpotentiale der Eisen(III)- **59**, **108** und Mangan(III)-10-Heterocorrole **57-58** (alle in Dichlormethan)

	$E_{1/2}$ (2. Red.) / mV	$E_{1/2}$ (1. Red.) / mV	$E_{1/2}$ (1. Ox.) / mV	$E_{1/2}$ (2. Ox.) / mV
dpoeNphFeCl (59) ^a	-1.960 ^c	-1029	224	815
dpoeNphMnCl (57) ^a	-	-	381	939
dpoeOMnCl (58) ^a	-	-1463	367	965
oeSFeCl (108) ^{[45],b}	-2080	-1100	180	690

^a bei 100 mV/s; ^b bei 1000 mV/s; ^c abgeschätzt.

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen von **57-59** zeigen durchaus unterschiedliches Verhalten der Verbindungen. Während die erste Oxidation in allen Verbindungen auf die Stabilisierung des M(IV)-Ions hinweist, deuten die optischen Spektren von dpoeNphMnCl **57** im Gegensatz zu **59** auf die Anwesenheit einer Mn(V)-Spezies hin (Abb. 131).

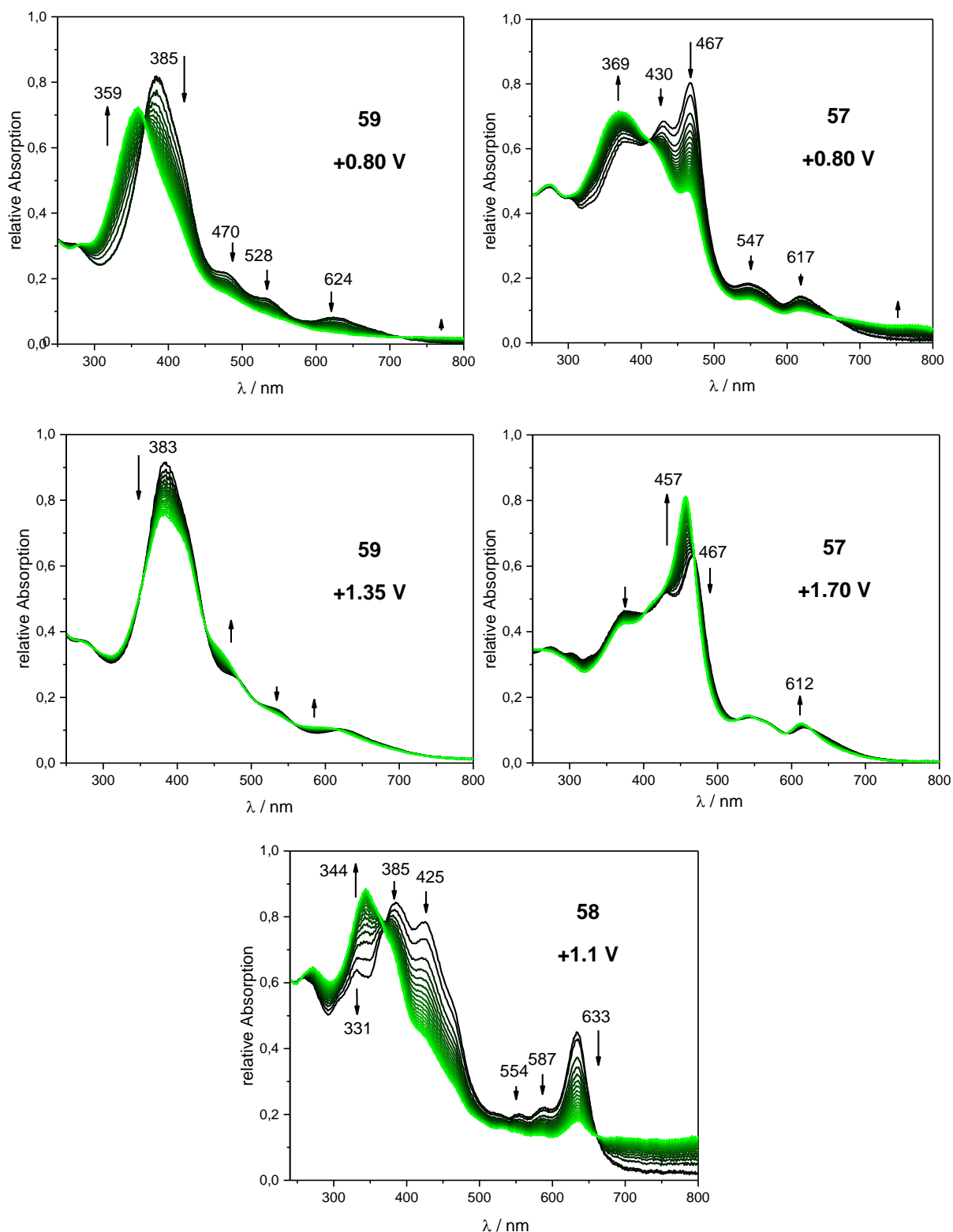


Abbildung 131: Spektroelektrochemische Untersuchung der 1. und 2. Oxidation der fünffach koordinierten 10-Heterocorrolkomplexe des Mangan(III)- **57-58** bzw. Eisen(III)-Ions **59**, intern referenziert gegen Ferrocenium/Ferrocen, in Dichlormethan mit 0.2 M $n\text{NBu}_4\text{PF}_6$ und einer jeweiligen angelegten Spannung von 800-1700 mV.

In Abbildung 132 ist der Ablauf der Redoxvorgänge für dpoeNphFeCl **59** unter der Berücksichtigung der Abspaltung des Chloridions illustriert. Aufgrund der Komplexität

der ablaufenden Prozesse stellt dieser Mechanismus nur eine der denkbaren Möglichkeiten dar. Dabei ist es nicht auszuschließen, dass es zur Bildung eines Dikations kommt, das sich an Folgeprozessen beteiligt. Zusätzlich können Absorptionsprozesse an den Elektrodenoberflächen^[152] aber auch die kinetischen Aspekte bei der Dissoziation des Axialliganden eine wichtige Rolle spielen.^[153]

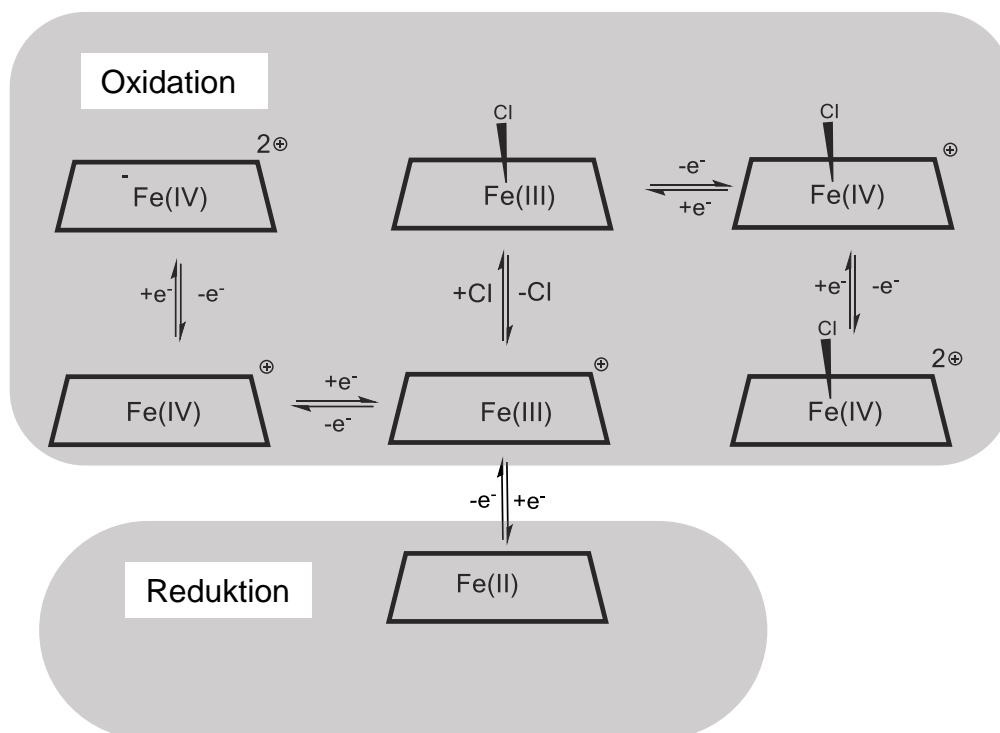
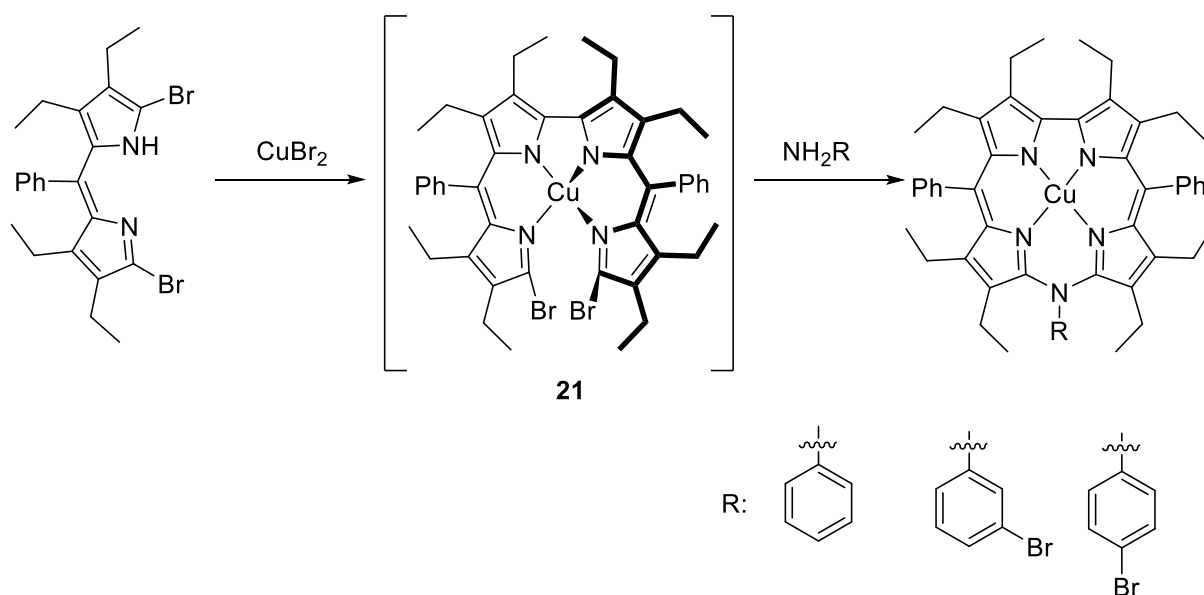


Abbildung 132: Möglicher Mechanismus der Redoxvorgänge in **59** unter Berücksichtigung der Abspaltung des Axialliganden.

4 Zusammenfassung

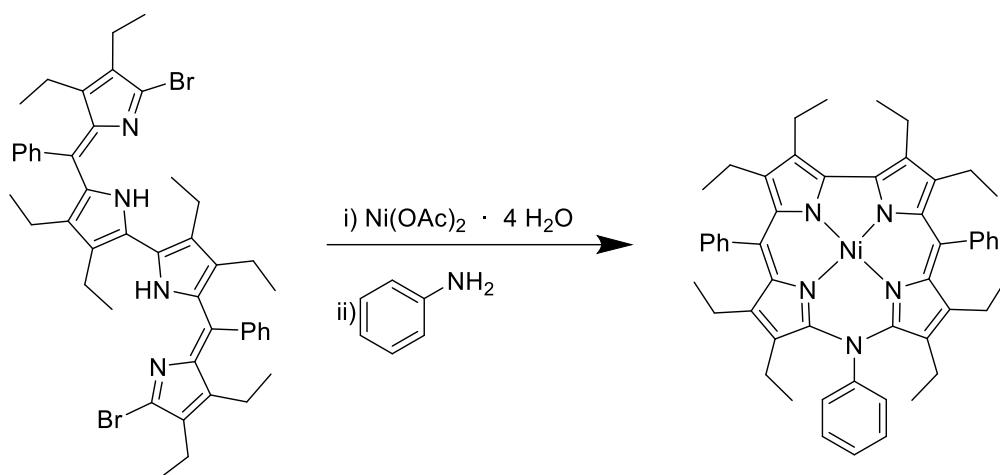
Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit war es, einen verbesserten synthetischen Zugang zu vollständig substituierten 10-Arylazacorrolen zu etablieren und von diesen Übergangsmetallkomplexe mit zwei- und dreifach positiv geladenen Metall-Ionen von Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium, Platin und Kupfer darzustellen. Diese neuen Verbindungen sollten dann im Vergleich mit bereits bekannten Heterocorrol-Komplexen eingehend charakterisiert und hinsichtlich ihrer Säure-Base- und Redoxchemie untersucht werden.

Der Materialverbrauch in der mehrstufigen Syntheseroute mit den teilweise geringen Ausbeuten machte eine gründliche Überarbeitung der Ligandendarstellung zu Beginn der Arbeiten notwendig.^[45,4] Insbesondere bedurfte der Eintopf-C-C-Kupplungsschritt des Dibromdipyrrens (Schema 36) einer Neubewertung. Längere Reaktionszeiten, tiefere Temperaturen und eine langsame Zugabe der *n*-BuLi-Lösung bei -110 °C bringen hier den erwünschten Erfolg. Die gesteigerte Effizienz bei der C-C-Kupplung und dem anschließenden Ringschluss durch Zugabe von Anilinderivaten spiegelt sich in gesteigerten Ausbeuten wieder, die teilweise bis zu 24% erreichen (Kap. 2.2). Das bei der Synthese in größeren Mengen als Nebenprodukt isolierte 10-Oxacorrol **50** fungierte in der Studie als Modellverbindung und wurde an verschiedenen Stellen zum Vergleich mit den Azasystemen eingesetzt (vgl. Kap. 2.3).



Schema 36: Modifizierte Synthese der vollständig substituierten Kupfer-10-arylazacorrole **29**, **38**, **39**.

Ein weiterer Vorteil bei der modifizierten Synthese ist die nun freiere Wahl des Zentralatoms als Templatation. Hierdurch kann in einigen Fällen die Demetallierung der Kupferspezies und der Remetallierungsschritt vermieden werden. Ein Nachteil dabei ist, dass das 2,2'-Bisdipyrin **40** als ein Nebenprodukt nur bei der Kupferroute entsteht und bis jetzt ein anderer systematischer Zugang zu dieser Verbindung fehlt (Kap. 2.3).



Schema 37: Alternative Syntheseroute zur Darstellung des vollständig substituierten 10-Phenylazacorrols **48**.

Die reduktive Demetallierung der Kupfer-10-azacorrole liefert die freien Liganden dpoeNphH₂ **53**, dpoeN3BrphH₂ **54** und dpoeN4BrphH₂ **55** mit Ausbeuten zwischen 65 % und 76 % und gibt somit den Anstoß für die weitere Erforschung der Ligandenklasse der 10-Heterocorrole.

Die Charakterisierung der freien Liganden erfolgte mittels der NMR- bzw. optischen Spektroskopie. Hierbei stand der Aspekt der Aromatizität unterschiedlicher 10-Azacorrole im Vordergrund (Kap. 3.2). Interessanterweise liefert die Auswertung der Messergebnisse keine eindeutige Zuordnung der 10-Arylazacorrole in das von *Sakow* für die Gruppe-XVI-Heterocorrole aufgestellte Schema.^[45] Ein möglicher Grund hierfür konnte aus röntgenkristallografischen Messungen abgeleitet werden. Hier zeigt sich, dass sich die konformative Situation der Azacorrole deutlich von der anderen Vertreter der 10-Heterocorrole unterscheidet. Dabei dominiert die sattelförmige Konformation in allen Fällen (Abb. 133).

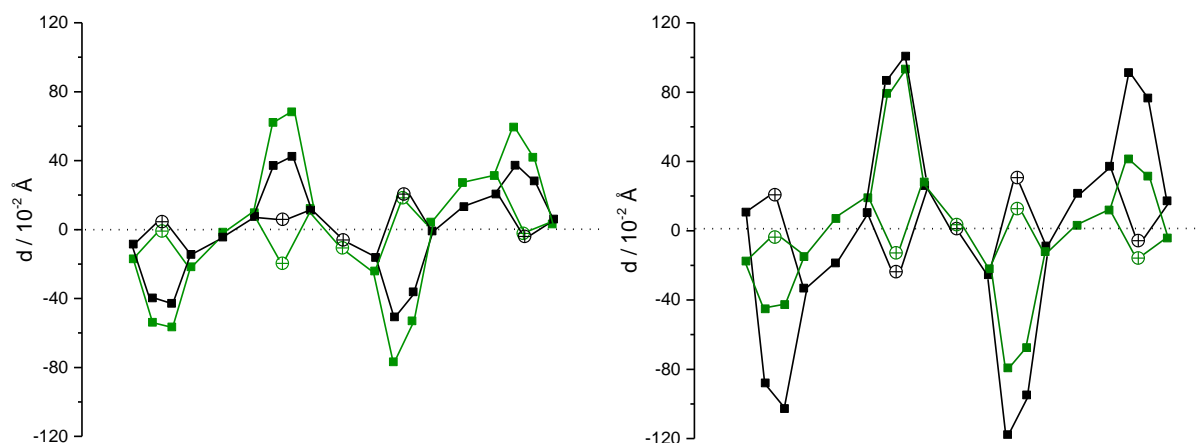


Abbildung 133: Auslenkung $d / 10^{-2} \text{ \AA}$ der Gerüst-atome aus der mittleren C_{18}N_5 -Ebene der beiden Konformationsisomere von dpoeNphH_2 **53** (I: grün, II: schwarz, links), sowie rechts von dpoeN3BrphH_2 **54** (grün) und $\text{dpoeN4BrphH}_2 \cdot 2 \text{ HCl}$ **55** (schwarz) (Kohlenstoffatome sind als Quadrate bzw. Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert).

Bei der Betrachtung der Flächeninhalte der N_4 -Kavitäten der 10-Arylazacorrole wurden deutliche Unterschiede beobachtet. Mit steigendem Grad an Verzerrung des Corrolgrundgerüsts nehmen auch die Flächeninhalte in der Reihenfolge dpoeNphH_2 **53** II < dpoeNphH_2 **53** I < dpoeN3BrphH_2 **54** < dpoeN4BrphH_2 **55** zu, wobei die Verbindung **55** im Festkörper als zweifach protonierte Spezies vorliegt. Die ermittelte Größe der N_4 -Kavität ist in diesem Fall mit 7.99 \AA^2 außergewöhnlich und zeigt Ähnlichkeit mit den Bindungsstellen der Porphyrine.

Im Hauptteil der Arbeit wurden Koordinationsverbindungen von einer Reihe von Übergangsmetallionen erfolgreich dargestellt und untersucht (vgl. Kap. 2.4). Die Kupfer(II)-10-arylazacorrole können anhand der optischen Absorptionsdaten als deutlich aromatisch charakterisiert werden (Kap. 3.2.1). Der aromatische Charakter erscheint in diesen Fällen auch innerhalb der Klasse der 10-Heterocorrole besonders stark ausgeprägt. Der Einbau des divalenten Kupfer-Ions übt nach kristallographischen Daten kaum einen Einfluss auf die Größe der N_4 -Kavität aus. Eine Korrelation zwischen den EPR-Hyperfeinkopplungen und der Kavitätsgröße, die für die Kupfer-10-Heterocorrole der Gruppe XVI beschrieben ist, konnte hingegen nicht bestätigt werden. Wahrscheinlich ist der Einfluss der 10-Arylsubstitution wie schon bei der Analyse der Makrozyklenkonformationen auch hier stark. Innerhalb der Kupfer-10-arylazacorrole ändern sich die EPR-Parameter hingegen kaum.

Alle drei 10-Phenylazacorrole mit den zweiwertigen Kationen der Metalle aus der Gruppe 10 konnten hergestellt werden, darunter auch mit dem Platin(II)-Derivat das erste Platin-10-Heterocorrol (Kap. 3.2.2). Der synthetische Zugang zu letzterer Verbindung stellte aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit herkömmlicher Platin(II)-Prekursoren im verwendeten Metallierungsmedium eine besondere Herausforderung dar.

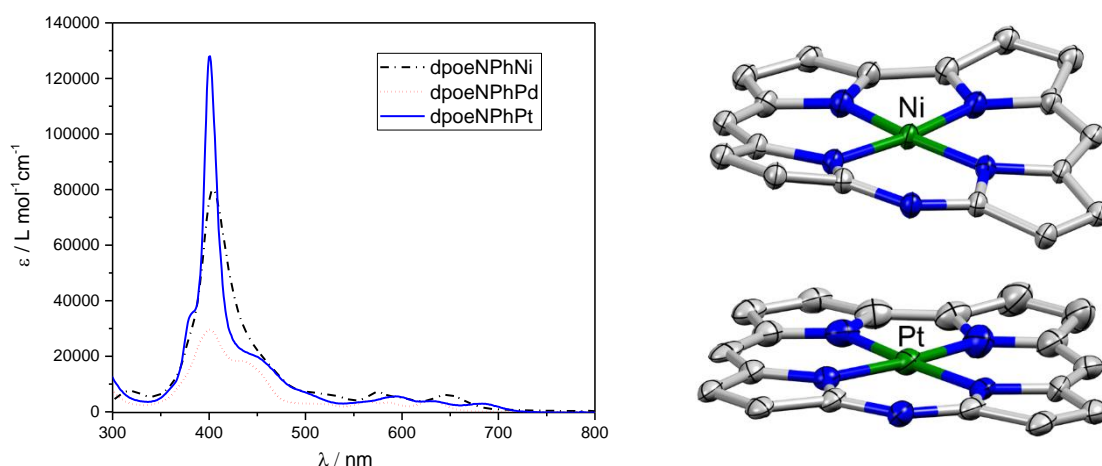


Abbildung 134: UV/Vis-Spektren der Ni(II)- **48**, Pd(II)- **63** und Pt(II)-10-Phenylazacorrole **64** (links, alle in THF), sowie die Molekülstrukturen von **48** und **64** (rechts, die dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und *meso*-Substituenten sind weggelassen).

Die aromatische Situation in den Komplexen **48**, **63-64** wurde anhand der relativen Intensitätsverhältnisse der Soret- zu Q-Banden untersucht. Aus dem Vergleich der ϵ -Koeffizienten der jeweiligen Hauptabsorption folgt die Reihenfolge für die Aromatizität der Komplexe abnehmend für die Metalle $\text{Pt} > \text{Ni} > \text{Pd}$ (Abb. 134, links). Analog zu den Kupfercorrolen dominiert im Festkörper die *saddled*-Konformation, die aufgrund der Passfähigkeit der Metallkationen in den Makrozyklus, sowie der Packungseffekte unterschiedlich stark im jeweiligen Komplex ausgeprägt ist. In Abbildung 134 (rechts) verdeutlicht diese Beobachtung exemplarisch durch zwei ausgewählte stark reduzierte Molekülstrukturen von dpoeNphNi **48** und dem korrespondierenden Platin(II)-Komplex **64**. Es wurde keine Korrelation hinsichtlich der Aromatizität zwischen den Festkörperstrukturen und den Komplexen in der Lösung innerhalb der Reihe festgestellt. Die elektro- und spektroelektrochemischen Studien der Ni(II)- **48**, Pd(II)- **63** und Pt(II)-Komplexe **64** beweisen sehr niedrige Oxidationspotentiale, die die Bildung eines stabilen, radikalischen Liganden-Kations in einem reversiblen Prozess vermuten lassen (Abb. 135, rechts). In allen Fällen konnte dieselbe Spezies mithilfe

einer einfachen Titration mit TFA an der Luft erzeugt werden. Stellvertretend ist dies am Beispiel von **48** anhand der UV/Vis-Spektren zum Reaktionsverlauf in der Abbildung 135 (links) veranschaulicht.

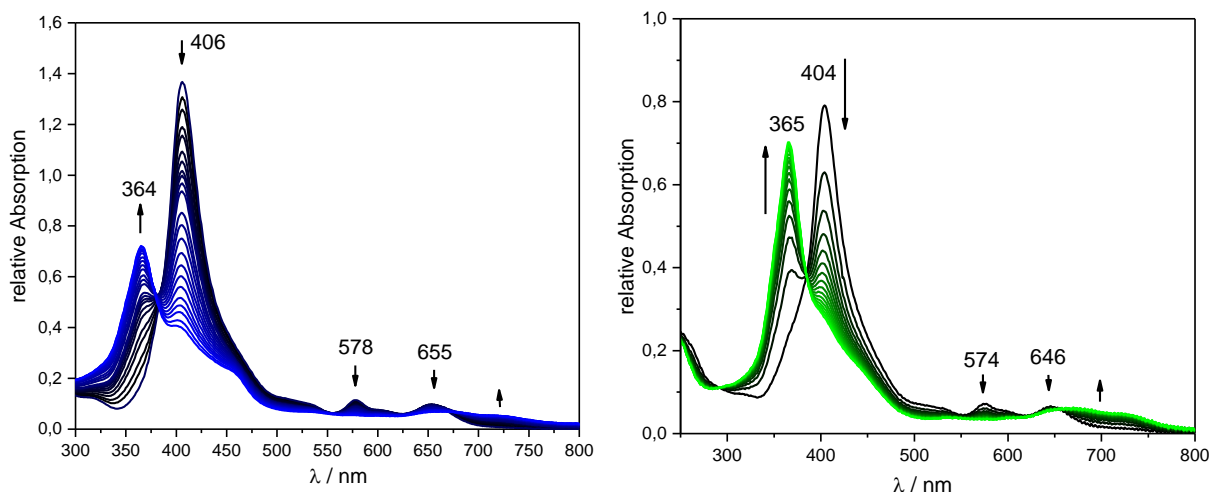


Abbildung 135: Optische Spektren aus der Protonierungsstudie (links) und spektroelektrochemische Untersuchung der 1. Oxidation des Nickel(II)-Komplexes **48** (rechts).

Die Darstellung und vollständige Charakterisierung des Cobalt(II)-10-phenylazacorrols **60** wie auch des Cobalt(II)-10-oxacorrols **61**, die in der Vergangenheit erfolglos geblieben war, gelang erstmals.^[45,124] Die Handhabung der Komplexe erweist sich aufgrund einer ausgeprägten Empfindlichkeit gegenüber halogenierten Lösungsmitteln als schwierig. So wird in beiden Fällen sowohl mittels der NMR-Spektroskopie als auch der Massenspektrometrie ein Aufbrechen der Phenylaza- bzw. der Oxa-Funktionalisierung beobachtet. Die postulierte Reaktion der biomimetischen Ringöffnung unter O₂-Aktivierung durch das Cobaltion, die bereits in einer früheren Dissertation teilweise röntgenkristallografisch aufgeklärt wurde, könnte den beobachteten Verlust der Funktionalität in den Komplexen erklären. Jedoch wäre eine weitere Bearbeitung der Thematik zur Aufklärung der mechanistischen Details notwendig. Trotz der hohen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit ist es gelungen, die ersten Komplexe aus der Familie der Co(II)-10-Heterocorrole röntgenkristallografisch zu charakterisieren. Der Vergleich mit anderen Komplexen mit zweiwertigen Metallkationen zeigt insbesondere eine sehr große Ähnlichkeit mit dpoeNphNi **48** bzw. dpoeONi **85** an. Unter anderem werden nahezu identische N₄-Kavitäten und M-N-Bindungslängen ermittelt (vgl. Kap. 3.2.5). Ein deutlicher Trend im Absorptionsverhalten derselben Serie zeigt gravierende Unterschiede im Einfluss des Zentralatoms auf den Grenzoritalbereich (Abb. 136, links). Dabei wird die größte

Störung anhand der relativen Intensitätsverhältnisse der Soret- zu Q-Banden für dpoeNphCo **60** ermittelt. Der dadurch resultierte Aromatizitätsverlauf für die Serie wird in einer abnehmenden Reihenfolge Cu > Ni > Co aufgestellt. Diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen aus den kristallografischen Untersuchungen.

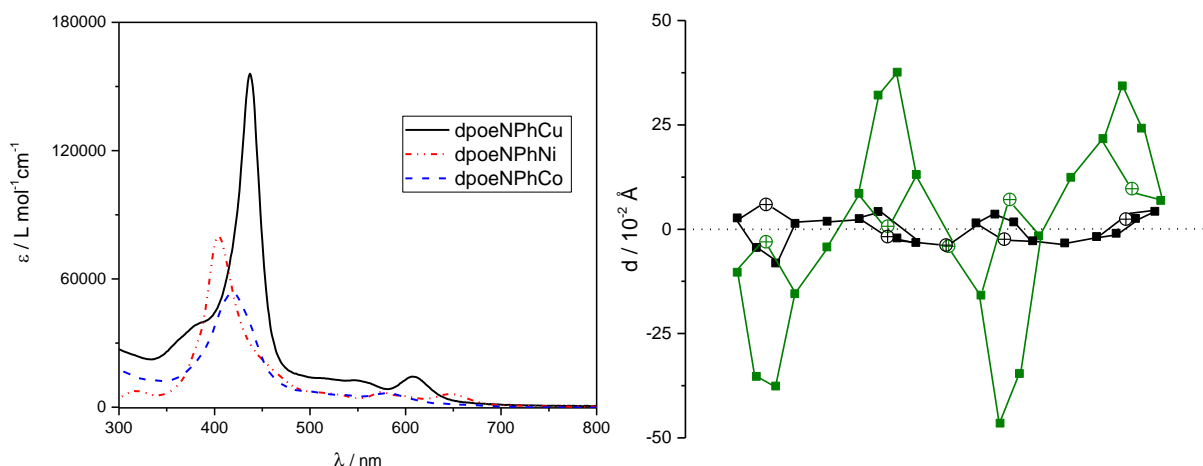


Abbildung 136: UV/Vis-Spektren von dpoeNphCu **29** (CH_2Cl_2), dpoeNphNi **48** (CH_2Cl_2), sowie von 10-dpoeNphCo **60** (Toluol) (links); Schnittbilder von dpoeNphCo **60** (grün) und dpoeOCO **61** (schwarz) (rechts).

Im Vergleich der konformativen Situation der beiden Co(II)-Komplexe **60** und **61** werden deutliche Diskrepanzen offenbar (Abb. 136, rechts). Die nicht-planaren Verzerrungen von dpoeNphCo **60** lassen sich mit einer starken *saddling*-Konformationsmode beschreiben, wobei die Auslenkungen 0.5 Å erreichen. Demgegenüber wird für dpoeOCO **61** ein nahezu planares Corrolgrundgerüst mit sehr schwachen *waving*-Konformationsmoden beobachtet. Die Gegenüberstellung kristallografischer Parameter der beiden Komplexe liefert keine schlüssige Erklärung für die konformativen Unterschiede (Tab. 48). Möglicherweise ist auch hier die sterische Überfrachtung der Azaderivate durch den zusätzlichen Arylsubstituenten Ursache für die Beobachtungen.

Tabelle 48: Ausgewählte kristallografische Parameter von Cobalt(II)-10-Heterocorrol-Komplexen **60-61**.

Verbindung	M-N ^a / Å	C5-C15 / Å	C-E ^{b,c} / Å	∠C9E ^b C11 / °	N ₄ -Kav. / Å ²	out of plane / Å ^d
dpoeOC _o (61)	1.844(4)	6.686(8)	1.324(7)	122.8(5)	6.88	0.014
	1.868(4)					
dpoeNphCo (60)	1.847(2)	6.677(4)	1.388(3)	127.4(2)	6.94	0.052
	1.884(2)					

^a gemittelte Bindungslängen (M-N1, N4 bzw. M-N2, N3); ^b E = N, O; ^c gemittelte Bindungslängen (C9-N bzw. C11-N); ^d beschreibt den Abstand zwischen dem Metallzentrum und der mittleren Ebene von N₄-Kavität.

Als letzte Klasse von 3d-Übergangsmetallkomplexen wird die Synthese und Untersuchung der fünffach koordinierten Fe(III)- und Mn(III)-Verbindungen beschrieben.

Die NMR-Experimente an den beiden paramagnetischen Verbindungen **59** und **57** erweisen sich aufgrund breiter Resonanzsignale als nur bedingt tauglich für eine Charakterisierung (Kap. 3.2.3-3.2.4). EPR-spektroskopisch kann für den Eisenkomplex **59** ein elektronischer *i.s.*-Grundzustand mit $S = 3/2$ identifiziert werden, wobei der ermittelte Durchschnittswert für den effektiven *g*-Wert von 4.67 die Beimischung einer *h.s.*-Spezies andeutet. Dieses Erkenntnis widerstrebt dem allgemeinen Trend der Chlorido-Eisen(III)-10-Heterocorrole, deren effektive *g*-Werte relativ nahe bei 4.0 liegen. Die Mössbauer-spektroskopischen Experimente dieser Verbindung lieferten gleichermaßen kein eindeutiges Ergebnis hinsichtlich der bereits aufgestellten Systematik für vollständig substituierte 10-Heterocorrol-Komplexe. Die Messdaten zeigen ein ungewöhnlich stark verbreitertes Duplett-Signal ($\Gamma_{1/2} = 0.318(34) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Möglicherweise ist die Gegenwart von zwei unterschiedlichen Eisenplätzen im Kristallgitter der Probe Ursache für diesen Befund. Die röntgenkristallografischen Untersuchungen liefern einen Hinweis auf das Vorhandensein zweier Eisenkerne in ungleicher Umgebung (Abb. 137, links). Dies wird auch durch die voneinander abweichenden Ergebnisse aus der Konformationsanalyse in Abbildung 137 (rechts) illustriert. Wie schon bei den Azacorrolen der zweiwertigen Ionen weichen somit auch die Eisenkomplexe von den Trends der Gruppe XVI-Heterocorrole ab.

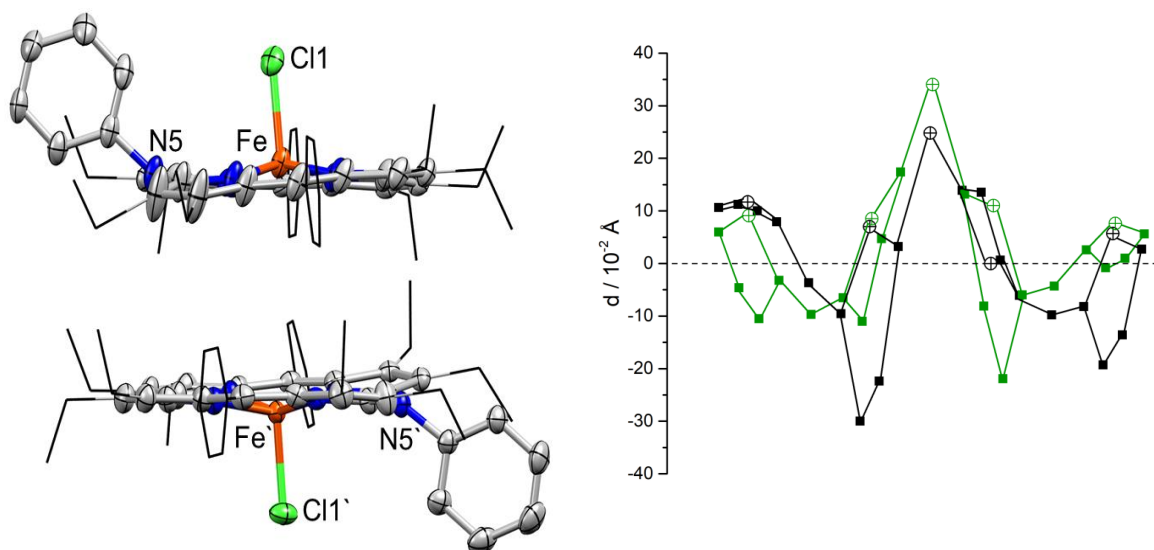


Abbildung 137: Seitenansicht der asymmetrischen Einheit aus der Kristallstruktur von **dpoeNphFeCl 59** (die teilweise dargestellten Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, β - und C5/C15-Substituenten sind als *wireframe* dargestellt, links); Schnittbilder von beiden Konformationsisomeren von **59** (Kohlenstoffatome sind als Quadrate und Stickstoffatome als Kreise mit Kreuz illustriert, rechts).

Die außergewöhnliche Auslenkung des Phenylrings in Fe(III)- und Mn(III)-Komplexen warf die Frage zur Hybridisierung des Stickstoffatoms in der 10-Position auf. Der optische Eindruck aus den Kristallstrukturen suggeriert hier eine sp^3 -Hybridisierung des Heteroatoms in der 10-Position, wie dies beispielsweise bei Isocorrolen der Fall ist. Anhand der resultierenden Summe der drei Winkel (355.6° bzw. 356.5°) um die 10-Position konnte diese Beobachtung in beiden Verbindungen jedoch widerlegt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien und Geräte

Die verwendeten **Chemikalien** wurden von den Firmen *Acros*, *Alfa-Aesar*, *Merck* und *Sigma-Aldrich* in hoher Qualität bezogen und ohne weitere Aufarbeitung direkt zur Synthese eingesetzt. Soweit nicht anders erwähnt wurden die Reaktionen ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Empfindliche **Reaktionen** wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mit Schlenk-Technik durchgeführt. Außerdem wurden Reaktionen in einer Mikrowelle (Temperaturgradienten-Modus) der *Firma Biotage* in einem speziellen druckfestem Reaktionsgefäß durchgeführt. **Lösungsmittel** technischer Qualität wurden für Reaktionen und Chromatographie durch Destillation gereinigt. Für Reaktionen unter Inertgas wurden nach etablierten Methoden absolute Lösungsmittel verwendet. Die wässrigen Aufarbeitungen fanden mit ionenausgetauschtem Wasser statt.

Kernresonanzspektren (NMR) wurden bei Raumtemperatur im angegebenen Lösungsmittel auf *Avance DPX 200* (200 MHz für ^1H und 50 MHz für ^{13}C), *Avance II 300* (300 MHz für ^1H und 75 MHz für ^{13}C), *Avance DRX 400* (400 MHz für ^1H und 100 MHz für ^{13}C) und *Avance II 600* (600 MHz für ^1H und 150 MHz für ^{13}C). Die Messungen an den Geräten *Avance DPX 200* und *Avance II 300* erfolgten eigenständig in Automation. Die restlichen Messungen mit der zusätzlichen Aufnahme von Korrelationsspektren (^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC) wurden von den Mitarbeitern der NMR-Abteilung (*Frau Dr. Ibrom*, *Frau Krafft*, *Frau Holba-Schulz* und *Frau Fischer*) aufgenommen. Als Referenz wird das Restprotonensignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels verwendet (^1H -NMR: CDCl_3 : 7.26 ppm; CD_2Cl_2 : 5.32 ppm; $\text{DMSO}-d_6$: 2.50 ppm; $\text{Toluol}-d_8$: 2.03, 6.98 und 7.00 ppm; ^{13}C -NMR: CDCl_3 : 77.16 ppm; CD_2Cl_2 : 53.84 ppm).^[154] Die Signalmultiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), und *m* (Multipllett) bezeichnet. Breite Signale erhalten zusätzlich das Symbol *br*. Kopplungskonstanten *J* werden in Hz angegeben. Die Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen *TopSpin 3.2* der *Fa. BrukerBiospin* und *Mestranova v6.0.2* der *Fa. Mestrelab Research*.

Massenspektren (MS) wurden an einem *Finnigan LCQ Deca* neben der Eigenarbeit von *Herrn Dr. Wicht*, *Herrn Dr. Hoffmann*, *Herrn Julian Oelmann* und *Herrn Niels Klein*

aufgenommen. Für **hochaufgelöste-Massenspektren (HRMS)** wurde ein *LTQ-Orbitrap Velos* Spektrometer verwendet. Die Messungen wurden von *Herrn Dr. Papke* ausgeführt. Die detektierten Ionenmassen sind in der Einheit m/z (Masse-zu-Ionenladung) angegeben. Diese beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Die Isotopenmuster stehen jeweils im Einklang mit der erwarteten Isotopenverteilung.

UV/Vis-Spektren wurden in Lösung (CH_2Cl_2 und THF) bei Raumtemperatur auf einem *Varian Cary 50 Scan* Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten an Luft in einer Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm. Die Lage der normierten Absorptionsbanden wird in nm und der ggf. bestimmte Absorptionskoeffizient wird in Klammern in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben. Die relativen Intensitäten sind mit den Symbolen *s* (stark), *m* (mittel), *w* (schwach) und ggf. dem Zusatz *sh* (Schulter) vermerkt. Die Auswertung der optischen Spektren erfolgte mit Hilfe von Programm *OriginPro 2016*.

Cyclovoltammogramme (CV) wurden an einem *Princeton Applied Research VersaSTAT 3* Potentiostaten unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur in absolutiertem Dichlormethan aufgenommen. Das Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ wurde als Leitsalz in einer Konzentration von 0.2 mol/L verwendet. Die Messzelle bestand im Wesentlichen aus drei Elektroden. Aus zwei Platindrähten die als Arbeits- und Gegenelektrode zum Einsatz kamen und einem Silberdraht der Firma *chemPUR* als Quasi-Referenzelektrode. Zur Referenzierung der Spektren wurde das Redoxsystem Ferrocen/Ferrocenium als interner bzw. als externer Standard herangezogen. Die Aufnahme und Auswertung der Cyclovotammogramme erfolgte mit dem Programm *Princeton Applied Research VersaStudio 2.10*.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden bei 100(2) K von *Herrn Dr. Wolfram, Frau Dr. Bahn Müller* und *Frau Bas* an *Oxford Diffraction Xcalibur E* (Mo-K α), *Oxford Diffraction Nova A* (Cu-K α), *Oxford Diffraction Rigaku CrysAlisPro* (Mo-K α) und *Oxford Diffraction Rigaku CrysAlisPro* (Cu-K α) durchgeführt. Die Rohdaten zur Strukturlösung wurden durch direkte Methoden mit den Programmpaketen *SIR-92*, *SIR-2014* bzw. *SHELXS-97*^{[155][156]} bearbeitet und anschließend mit dem Programmpaket *SHELXL-97*, *SHELXL-2014/7*,^{[157][158]} sowie mit dem Programm *PLATON*^[159] verfeinert. Die

dazugehörigen grafischen Abbildungen sowie die Auswertungen entstammen hauptsächlich dem Programm *Mercury 3.8*.^[160] Zusätzlich erfolgte die Auswertung der Kristallstrukturen mit dem Programm *Diamond 4.2* der Firma *Crystal Impact*.

Die gezeigten **EPR-Spektren** wurden in entgastem Toluol (HPLC-grade) an einem *Bruker ESP-300E* (X-Band, ca. 9.4 GHz) aufgenommen. Als Probenröhrchen wurden 4 mm Quarzglasröhrchen 707-SQ-250M der Firma *Wilmad-LabGlass* verwendet. Die Proben wurden unter Schlenktechnik präpariert. Die Messungen wurden von *Herrn Zaretzke, Herrn Dr. Schweyen, Herrn Dr. Baabe* und *Herrn Krumsieck* durchgeführt. Die Auswertung der EPR-Spektren wurde hauptsächlich von *Herrn Zaretzke* durchgeführt und erfolgte mit dem Programm *EasySpin* (Versionen 5.2.28 bis 6.0.0.0).^[161] Stark verrauschte EPR-Spektren wurden zusätzlich mit der "addnoise"-Funktion analysiert.

⁵⁷Fe-Mößbauer-Messungen (MB) führte *Herr Dr. Baabe* an einem konventionellen Transmissionspektrometer mit einer Co-Rh-Quelle und *Cryovac gasflow*-Kühlung durch. Als Probenhalter wurden verschließbare Teflontiegel verwendet. Die verwendete Probenmenge betrug 40 mg. Die Angabe der Isomerieverschiebung erfolgte relativ zu α -Eisen.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde an Kieselgel-Fertigfolien *SIL G/UV₂₅₄* der Fa. *Machery-Nagel* in für die jeweilige Verbindung angegebenen Eluenten durchgeführt. Der Substanznachweis erfolgte sowohl durch die Eigenfarbe als auch durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe.

Säulenchromatographie erfolgte an Silikagel der Korngröße 40-63 μm der Firmen *Acros* und *Macherey-Nagel*. Die verwendeten Eluenten sind stets für die jeweilige Substanz angegeben.

Spektroelektrochemische Untersuchungen: Die Experimente wurden an einem *Princeton Applied Research VersaSTAT 3* Potentiostaten im Chronoamperometrie-Modus gekoppelt an das Spektrometer *Varian Cary 50 Scan* in einem *cycle*-Modus (je 20 Sekunden eine Messung) durchgeführt. Alle Messungen wurden in Dichlormethan mit Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz (übliche

Konzentration: 0.2 M) vorgenommen. Als Messküvette kam eine kommerziell erhältliche aus Quarzglas bestehende Messzelle zum Einsatz. Deren Herzstück ist ein sehr dünnes Platindrahtnetz, welches als OTTL-Elektrode und Arbeitselektrode ihre Anwendung fand. Ein weiterer dünner Platindraht wird als Gegenelektrode zusammen mit einem Silberdraht als Quasireferenzelektrode verwendet. Die Auswertung der optischen Spektren erfolgte mit Hilfe von Programm *OriginPro 2016*.

CHN-Analysen wurden von *Frau Schlösser* an einem *varioMICRO Cube* der Fa. *Elementar* durchgeführt.

5.2 Synthesevorschriften

Darstellung von 3-Oxopentansäureethylester (1)^[52]

In einem Dreihalskolben wurde unter Stickstoffatmosphäre Zinkpulver (58.8 g, 0.90 mol, 1.48 Äq.) vorgelegt und zur Aktivierung mit einer Lösung von Methansulfonsäure (150 µL) in abs. THF (240 mL) versetzt. Die Suspension wurde für 15 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Die Heizplatte wurde ausgestellt und zur Reaktionslösung Propionitril (46.6 mL, 0.66 mol, 1.09 Äq.) zugegeben. Das Ölbad wurde entfernt und α-Bromessigsäureethylester (66.8 mL, 0.60 mol, 1.0 Äq.) tropfenweise zugesetzt. Das Anspringen der Reaktion konnte durch erneutes Aufsieden erkannt werden. Nach vollständiger Zugabe wurde eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt und anschließend die Reaktionsmischung mit einem Eisbad gekühlt. Die kalte Reaktionslösung wurde auf ein Gemisch aus Eis (90 g) und konz. Salzsäure (90 mL) gegossen. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether gewaschen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase einmal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser und zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als orangefarbenes Öl erhalten.

Ausbeute (59.42 g, 0.41 mol, 68%).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.18 (q, 2H, 3J = 7.2 Hz, OCH_2CH_3), 3.42 (s, 2H, $\text{C}_q\text{CH}_2\text{C}_q$), 2.56 (q, 2H, 3J = 7.3 Hz, $\text{C}_q\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.26 (t, 3H, 3J = 7.2 Hz, OCH_2CH_3), 1.07 (t, 3H, 3J = 7.3 Hz, $\text{C}_q\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

Darstellung von 4-Acetyl-3-ethyl-5-methyl-2-ethoxycarbonylpyrrol (2)^[52]

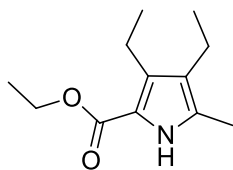
In einem Dreihalskolben wurde β -Ketoester **1** (59.42 g, 0.41 mol, 1.0 Äq.) in Eisessig (170 mL) bei 10 °C gelöst. Eine Lösung von Natriumnitrit (28.29 g, 0.41 mol, 1.0 Äq.) in Wasser (105 mL) wurde anschließend so zugetropft, dass die Innentemperatur unter 10 °C blieb. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit Acetylaceton (49.04 mL, 0.48 mol, 1.17 Äq.) versetzt. Anschließend wurde portionsweise ein Gemisch aus Natriumacetat (65.54 g, 0.79 mol, 1.95 Äq.) und Zinkpulver (52.23 g, 0.79 mol, 1.95 Äq.) zur Reaktionslösung zugegeben. Während der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch mit einem Eisbad gekühlt. Nach vollständiger Zugabe wurde eine Stunde zum Rückfluss erhitzt, wonach, nach Abkühlen, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und gerührt wurde. Der ausgeschiedene gelbe Feststoff wurde per Vakuumfiltration isoliert und mit wenig Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (600 mL) aufgenommen und per Vakuumfiltration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Nach weiterer Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde noch einmal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden noch einmal mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde das Produkt als schwach gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 65.60 g, (0.29 mol, 71%).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 9.49 (br s, 1H, NH), 4.34 (q, 2H, 3J = 7.1 Hz, OCH_2CH_3), 3.07 (q, 2H, 3J = 7.5 Hz, CH_2CH_3), 2.52 (s, 3H, COCH_3), 2.46 (s, 3H, CH_3), 1.37 (t, 3H, 3J = 7.1 Hz, OCH_2CH_3), 1.17 (t, 3H, 3J = 7.5 Hz, CH_2CH_3) ppm.

Darstellung von 3,4-Diethyl-5-methyl-2-ethoxycarbonylpyrrol (3)^[52]

4-Acetyl-3-ethyl-5-methyl-2-ethoxycarbonylpyrrol (**2**) (65.60 g, 0.293 mol, 1.0 Äq.)



wurde in abs. THF (300 mL) suspendiert und bei -5 °C Natriumborhydrid (20.27 g, 0.536 mol, 1.83 Äq.) hinzugefügt. Unter starkem Rühren wurde die Suspension tropfenweise so mit Bortrifluorid-Diethyletherat (102.20 mL, 0.720 mol, 2.46 Äq.)

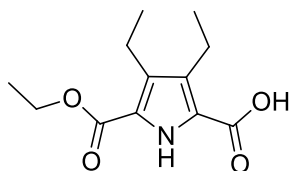
versetzt, dass die Innentemperatur unter 0 °C blieb. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung eine weitere Stunde bei -5 °C gerührt und danach mit Hilfe eines Kryostaten auf 10 °C temperiert. Anschließend wurde mit einem Gemisch aus Eisessig (91 mL) und Wasser (250 mL) hydrolysiert. Zum Reaktionsgemisch wurde ein Gemisch aus CH₂Cl₂ und Diethylether (190 mL, 1:1) gegeben, gefolgt von einer erneuten Zugabe von Wasser (280 mL). Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether (je 100 mL) extrahiert und die organische Phase einmal mit Wasser und dreimal mit einer ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in heißem Methanol (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (55 mL) versetzt. Das Produkt wurde über Nacht bei -20 °C gefällt. Das Produkt wurde per Vakuumfiltration isoliert und getrocknet. Das Produkt wurde als leicht bläuliches Pulver erhalten.

Ausbeute: 57.63 g (0.27 mol, 94%).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.59 (*br s*, 1H, NH), 4.29 (*q*, 2H, ³*J* = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 2.72 (*q*, 2H, ³*J* = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 2.38 (*q*, 2H, ³*J* = 7.6 Hz, CH₂CH₃), 2.20 (*s*, 3H, C_qCH₃), 1.34 (*t*, 3H, ³*J* = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 1.20-1.01 (*m*, 6H, 2x CH₂CH₃) ppm.

Darstellung von 5-Carboxy-3,4-diethyl-2-ethoxycarbonylpyrrol (4)^[52]

Zu einer Lösung von 3,4-Diethyl-5-methyl-2-ethoxycarbonylpyrrol (**3**) (57.63 g, 0.27 mol, 1.0 Äq.) in Eisessig (277 mL) wurde unter



Stickstoffatmosphäre eine Lösung von Sulfurylchlorid (65.78 mL, 0.81 mol, 2.96 Äq.) in Eisessig (56 mL) bei 5 °C

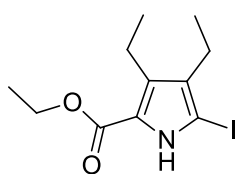
zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 18 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert (400 mL Wasser) und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde per Vakuumfiltration abgetrennt und mit wenig Wasser gewaschen.

Ausbeute: 34.36 g (0.14 mol, 52%).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.33 (*br s*, 1H, NH), 4.23 (*q*, 2H, 3J = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 2.65 (*q*, 4H, 3J = 7.5 Hz, 2x CH₂CH₃), 1.29 (*t*, 3H, 3J = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 1.17-0.98 (*m*, 6H, 2x CH₂CH₃) ppm.

Darstellung von 3,4-Diethyl-5-ethylester-2-iod-pyrrol (5)^[52]

5-Carboxy-3,4-diethyl-2-ethoxycarbonylpyrrol (**4**) (34.36 g, 0.143 mol, 1.0 Äq.) und Natriumhydrogencarbonat (38.32 g, 0.456 mol, 3.19 Äq.) wurden in Wasser (800 mL) suspendiert und auf 80 °C erhitzt. Eine Lösung von Kaliumiodid (51.98 g, 0.313 mol, 2.19 Äq.) und Iod (39.92 g, 0.157 mol, 1.1 Äq.) in Wasser wurde zugetropft und wenige Minuten weiter bei 80 °C gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde mit einer Natriumthiosulfat-Lösung bis zur Entfärbung versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde filtriert und mit wenig Wasser gewaschen.

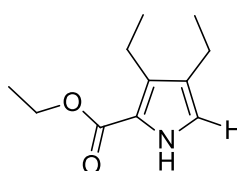


Ausbeute: 34.27 g (0.106 mol, 75%).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.59 (*br s*, 1H, NH), 4.29 (*q*, 2H, 3J = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 2.72 (*q*, 2H, 3J = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 2.38 (*q*, 2H, 3J = 7.6 Hz, COCH₃), 2.20 (*s*, 3H, CH₃), 1.34 (*t*, 3H, 3J = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 1.20-1.01 (*m*, 6H, 2xCH₂CH₃) ppm.

Darstellung von 3,4-Diethyl-2-ethoxycarbonylpyrrol (6)^[53]

3,4-Diethyl-5-ethylester-2-iod-pyrrol (**5**) (5.00 g, 15.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Essigsäure (50 mL) gelöst und Kaliumiodid (4.15 g, 25.4 mmol, 1.6 Äq.) zugegeben. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde auf 70 °C erhitzt und mit 50%-iger Phosphonsäure (8.2 mL, 80.7 mmol,



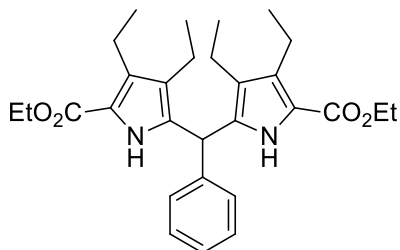
5.07 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2.5 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit CH₂Cl₂ (3x 70 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonatlösung (2x 100 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das schwarze Öl am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.90 g (9.73 mmol, 61%).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 (*br s*, 1H, *NH*), 6.60 (*d*, 1H, ⁴*J* = 2.72 Hz, *H*_{pyrrol}), 4.24 (*q*, 2H, ³*J* = 7.03 Hz, OCH₂CH₃), 2.68 (*q*, 2H, ³*J* = 7.45 Hz, CH₂CH₃), 2.36 (*q*, 2H, ³*J* = 7.51 Hz, CH₂CH₃), 1.27 (*t*, 3H, ³*J* = 7.13 Hz, OCH₂CH₃), 1.12 (*t*, 3H, ³*J* = 7.55 Hz, CH₂CH₃), 1.07 (*t*, 3H, ³*J* = 7.47 Hz, CH₂CH₃). ppm.

Darstellung von Diethyl-5,5'-(phenylmethylen)bis(3,4-diethylpyrrol-2-ethylester) (7)^[54]

3,4-Diethyl-2-ethoxycarbonylpyrrol (**6**) (3.11 g, 15.9 mmol, 1.0 Äq.) und Benzaldehyd (845 mg, 31.8 mmol, 2.0 Äq.) wurden in Ethanol (30 mL) auf 80 °C erhitzt und konzentrierte Salzsäure (0.8 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h unter Rückfluss erhitzt und für 24 h bei RT stehen gelassen. Das Produkt fiel als weißer Feststoff aus, welcher mittels Vakuumfiltration isoliert wurde. Der weiße Feststoff wurde mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

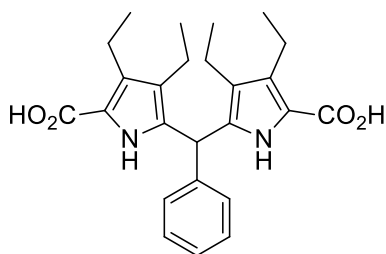


Ausbeute: 2.78 g, (4.51 mmol, 73%).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (*br s*, 2H, 2x *NH*), 7.32-7.20 (*m*, 3H, Ph-*H*), 7.17-7.02 (*m*, 2H, Ph-*H*), 5.55 (*s*, 1H, *CH*), 4.25 (*q*, 4H, ³*J* = 7.1 Hz, 2x OCH₂CH₃), 2.71 (*q*, 4H, ³*J* = 7.4 Hz, 2x CH₂CH₃), 2.30 (*q*, 4H, ³*J* = 7.6 Hz, 2x CH₂CH₃), 1.30 (*t*, 6H, ³*J* = 7.1 Hz, 2x OCH₂CH₃), 1.14 (*t*, 6H, ³*J* = 7.4 Hz, 2x CH₂CH₃), 0.89 (*t*, 6H, ³*J* = 7.5 Hz, 2x CH₂CH₃) ppm.

Darstellung von Diethyl-5,5'-(phenylmethylen)bis(3,4-diethylpyrrol-2-carbonsäure) (8)^[54]

Diethyl-5,5'-(phenylmethylen)bis(3,4-diethylpyrrol-2-ethylester) (7) (830 mg, 1.73 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Ethanol (30 mL) auf 80 °C erhitzt und mit einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (392 mg in 5.2 mL Wasser) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mit Eisessig versetzt, bis ein leicht rosafarbener Feststoff ausfiel. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Vakuumfiltration isoliert und am Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 628 mg (1.48 mmol, 86%).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 11.26 (*br s*, 2H, 2x OH), 11.36-11.26 (*br s*, 2H, 2x NH), 7.36-7.08 (*m*, 3H, Ph-*H*), 7.02-6.85 (*m*, 2H, Ph-*H*), 5.58 (*s*, 1H, PhCH), 2.72-2.61 (*m*, 4H, 2x CH₂CH₃), 2.60-2.30 (*m*, 4H, 2x CH₂CH₃), 1.07 (*t*, 6H, ³*J* = 7.3 Hz, 2x CH₂CH₃) 0.97 (*t*, 6H, ³*J* = 7.3 Hz, 2x CH₂CH₃) ppm.

Darstellung von 2,2'-Dibromo-3,3',4,4'-tetraethyl-6-phenyl-dipyrromethen (9)^[45]

Diethyl-5,5'-(phenylmethylen)bis(3,4-diethylpyrrol-2-carbonsäure) (8) (567 mg, 1.34 mmol) wurde an Luft in absolutiertem THF (160 mL) gelöst, wonach Br₂ (0.23 mL, 4.62 mmol) rasch zugesetzt wurde. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde Wasser (30 mL) und Et₂O (50 mL) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, anschließend über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und in der Kälte eingeeengt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (*n*-Hexan/Et₂O 10:1) und Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt in Form von leuchtend orangeroten Kristallen erhalten.

Ausbeute: 284 mg (0.58 mmol, 43%).

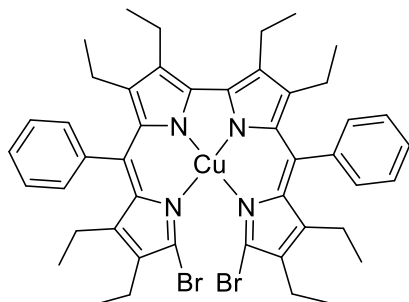
DC: $R_F = 0.9$ (Kieselgel; orangerote Bande, die sich an Luft bzw. in TFA-Dämpfen rot färbt).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.00$ (*br s*, 1H, *NH*), 7.52-7.34 (*m*, 5H, *H_{Ph}*), 2.31 (*q*, $J = 7.5$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.51 (*q*, $J = 7.3$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.06 (*t*, $J = 7.4$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 0.64 (*t*, $J = 7.4$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.0, 138.8, 136.8, 136.7, 132.4, 130.5, 129.9, 129.1, 128.0$ (*C_{ar}*), 19.0, 18.2 (CH_2CH_3), 16.6, 14.8 (CH_2CH_3) ppm.

Darstellung von 10,10'-Dibrom-6,6'-diphenyl-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato-kupfer(II) (21)^[45]

2,2'-Dibromo-3,3',4,4'-tetraethyl-6-phenyl-dipyrromethen (**9**) (134 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. THF (10 mL) gelöst und auf -100°C gekühlt, wonach 0.38 mL (0.61 mmol, 2.26 Äq.) einer *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (1.6 mol/L) innerhalb von 90 Minuten zugetropft wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 40 Minuten bei -110°C gerührt und CuBr_2 (183 mg, 0.82 mmol 3.04 Äq.)



hinzugefügt. Anschließend wurde weitere 4 h bei konstanter Temperatur gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Der gebildete Kupferkomplex **21** ist an der Luft instabil und wurde nur massenspektrometrisch untersucht und ohne Aufarbeitung in weiteren Synthesen verwendet.

Ausbeute: k. A.

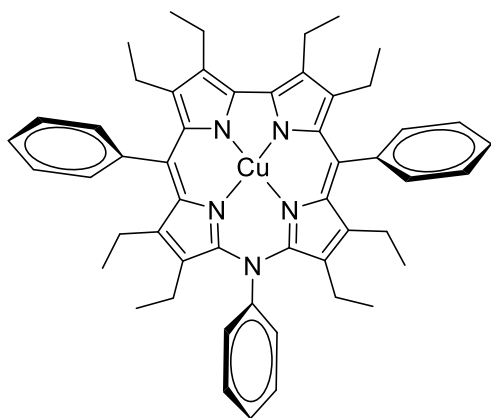
DC: $R_F = 0.8$ (*n*-Hexan/Ethylacetat [4:1], Kieselgel; dunkelrote Bande, die sich an Luft violettblau färbt).

MS (ESI⁺): 721.33 ($[\text{M}-2\text{Br}]^+$).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Int) = 530 (s), 867 nm (w).

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-aza-phenyl-corrolato-kupfer(II) (29)^[4]

Zur Reaktionslösung von 10,10'-Dibromo-6,6'-diphenyl-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-



2,2'-bidipyrinato-kupfer (21) (119 mg, 0.135 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) wurde Anilin (74 µL, 0.81 mmol, 6.0 Äq.) zugetropft und rasch unter starkem Rühren auf 70 °C unter Rückfluss bis zum vollständigen Umsatz (ca. 10-15 min) erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum konnte das Rohprodukt säulenchromatografisch (*n*-Hexan/

Dichlormethan [4:1]) gereinigt werden. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Der dunkelviolette Feststoff wird in der Siedehitze aus CH₂Cl₂ / *n*-Hexan (2:1) umkristallisiert.

Ausbeute 28 mg (32 µmol, 24%).

DC: $R_F = 0.80$ (*n*-Hexan/Ethylacetat [4:1], Kieselgel; olivgrüne Bande).

MS (ESI⁺): 812.40 ([M]⁺).

HRMS (ESI⁺): ber.: 812.37549, gef.: 812.37552 [M]⁺.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 383$ (sh), 438 (156000), 610 nm (14000 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

EPR (Toluol, 9.470056 GHz, 66 K): $g_x = g_y = 2.044$, $g_z = 2.128$, $A(\text{Cu})_x = A(\text{Cu})_y = 2.68$ mT, $A(\text{Cu})_z = 23.27$ mT; $a(\text{N})_x = 1.55$ mT, $a(\text{N})_y = 1.78$ mT, $a(\text{N})_z = 1.68$ mT.

Kristallstrukturdaten 29 I: C₅₂H₅₅CuN₅, 812.38, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.1590(6)$, $b = 14.5100(8)$, $c = 15.4650(8)$ Å, $\alpha = 86.722(5)$, $\beta = 73.078(6)$, $\gamma = 67.716(6)^\circ$, $V = 2212.71(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.349$ g/cm³, $\mu = 2.135$ mm⁻¹, $R_{\text{int}} = 0.0481$, $wR_2 = 0.1174$.

Kristallstrukturdaten 29, II: C₅₂H₅₅CuN₅, 812.38, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.0542(16)$, $b = 13.630(2)$, $c = 17.914(2)$ Å, $\alpha = 105.104(12)$, $\beta = 103.926(12)$,

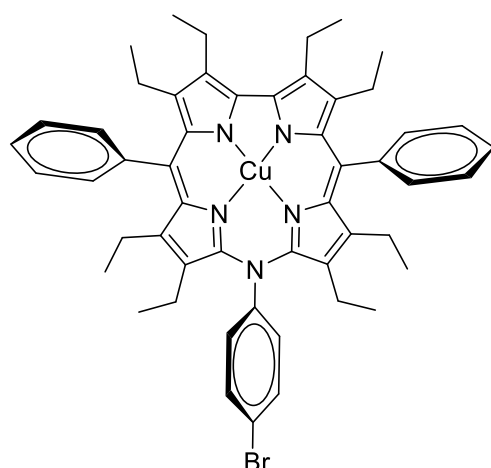
$\gamma = 103.183(14)^\circ$, $V = 2372.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.377 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 3.050 \text{ mm}^{-1}$, $R_{\text{int}} = 0.0835$, $wR_2 = 0.2306$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vs. Fc/Fc^+): 95 mV, 478 mV.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vs. Fc/Fc^+): 60 mV, 633 mV.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-aza-4-bromophenyl-corrolato-kupfer(II) (39)

Zur Reaktionslösung von 10,10'-Dibromo-6,6'-diphenyl-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-



2,2'-bidipyrinato-kupfer (**21**) (119 mg, 0.135 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) wurde 4-Bromanilin (140 mg, 0.81 mmol, 6.0 Äq.) zugegeben und rasch unter starkem Rühren auf 70°C unter Rückfluss bis zum vollständigen Umsatz (ca. 10-15 min) erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum konnte das Rohprodukt säulenchromatografisch (n -Hexan/Dichlormethan [4:1]) gereinigt werden. Das

Lösungsmittel wurde entfernt. Der dunkelviolette Feststoff wird in der Siedehitze aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (2:1) umkristallisiert.

Ausbeute 16 mg (8.7 μmol , 6%).

DC: $R_F = 0.72$ (n -Hexan/Ethylacetat [4:1], Kieselgel; olivgrüne Bande).

MS (ESI⁺): $m/z = 892.50$ ($[\text{M}]^+$).

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 438 (147000)$, $611 \text{ nm} (14000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.

EPR (Toluol, 9.459319 GHz, 6.6 K): $g_x = g_y = 2.046$, $g_z = 2.134$, $A(\text{Cu})_x = 2.96 \text{ mT}$, $A(\text{Cu})_y = 2.69 \text{ mT}$, $A(\text{Cu})_z = 24.26 \text{ mT}$; $a(\text{N})_x = 1.55 \text{ mT}$, $a(\text{N})_y = a(\text{N})_z = 1.75 \text{ mT}$.

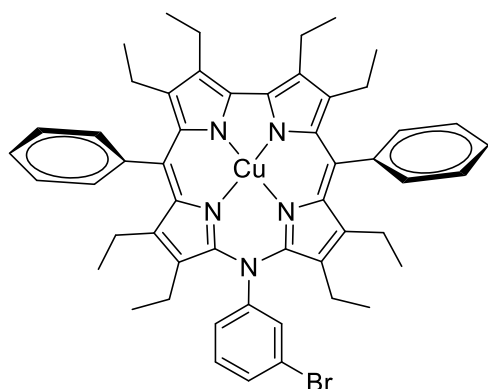
Kristallstrukturen: $C_{52}H_{54}BrCuN_5$, 892.45 orthorhombisch, $Pbcn$, $a = 22.2018(8) \text{ \AA}$, $b = 18.5743(6) \text{ \AA}$, $c = 10.5531(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4351.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{calc} = 1.362 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 2.100 \text{ mm}^{-1}$, $R_{int} = 0.0465$, $wR_2 = 0.1353$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M nBu_4NPF_6 , Ag-Elektrode, Scanrate $v = 100 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ vs. Fc/Fc^+): -1637 mV, 47 mV, 593 mV.

CHNS(%): $C_{52}H_{54}BrCuN_5$, ber.: C 69.98, H 6.10, N 7.85; gef.: C 69.64, H 6.15, N 6.58.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-aza-3-bromphenyl-corrolato-kupfer(II) (38)^[41]

Zur Reaktionslösung von 10,10'-Dibromo-6,6'-diphenyl-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato-kupfer (21) (119 mg, 0.135 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) wurde 3-Bromanilin (90 μ L, 0.81 mmol, 6.0 Äq.) zugetropft und rasch unter starkem Rühren auf 70 °C unter Rückfluss bis zum vollständigen Umsatz (ca. 10-15 min) erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum konnte das Rohprodukt säulenchromatografisch (n -Hexan/Dichlormethan [4:1]) gereinigt werden. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Der dunkelviolette Feststoff wird in Siedehitze aus CH_2Cl_2/n -Hexan (2:1) umkristallisiert.



Ausbeute 41 mg (47 μ mol, 17%).

DC: $R_F = 0.67$ (n -Hexan/Ethylacetat [4:1], Kieselgel; olivgrüne Bande).

MS (ESI⁺): 892.07 $[M+2H]^+$.

HRMS (ESI⁺): ber.: 892.28335, gef.: 892.28465 $[M+H]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} (\epsilon) = 382 (sh)$, 438 (133000), 610 nm (13000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

EPR (Toluol, 9.469227 GHz, 62 K): $g_x = g_y = 2.046$, $g_z = 2.130$, $A(Cu)_x = A(Cu)_y = 2.68 \text{ mT}$, $A(Cu)_z = 23.19 \text{ mT}$; $a(N)_x = 1.55 \text{ mT}$, $a(N)_y = 1.78 \text{ mT}$, $a(N)_z = 1.68 \text{ mT}$.

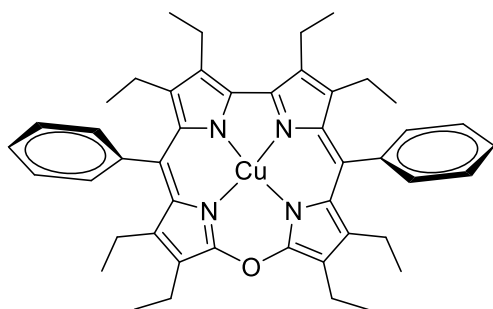
Kristallstrukturdaten: Die Strukturlösung mit Hilfe erhaltenen Rohdaten gibt die Konnektivität der synthetisierten Verbindung zwar wieder, allerdings ist auf Grund der schlechten Datensätze keine Strukturverfeinerung möglich.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vs. Fc/Fc^+): 52 mV, 464 mV.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vs. Fc/Fc^+): 45 mV, 557 mV.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-oxacorrolatokupfer(II) (10)^[52]

2,2'-Dibromo-3,3',4,4'-tetraethyl-6-phenyl-dipyrromethen (**9**) (128 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (79 mg, 0.39 mmol,)



wurden in DMF (35 mL) gelöst und 5-10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 110 °C erhitzt bis zum Farbumschlag von rot nach dunkelgrün stattfand. Das Lösungsmittel wurde entfernt und

säulenchromatografische Aufreinigung lieferten einen grünen Feststoff ($n\text{-Hexan} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1).

Ausbeute: 47 mg (0.063 mmol, 48 %).

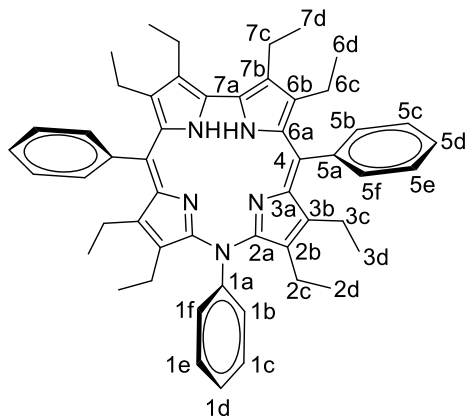
DC: $R_F = 0.95$ (Kieselgel; grasgrüne Bande).

MS (ESI⁺): 737.47 ($[\text{M}]^+$).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Int) = 387 (sh), 414 (s), 437 (s), 502 (w), 535 (w), 579 (sh), 624 nm (w).

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-phenylazacorrol (53)

Unter N₂-Schutzatmosphäre wurde der Kupferkomplex **29** (118 mg, 0.145 mmol, 1.0 Äq.) in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ / MeCN (2:1, 15/7 mL) vorgelegt und Zinn(II)chlorid-Dihydrat (354 mg, 1.56 mmol, 10.8 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit konz. Salzsäure (1.34 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum vollständigen Umsatz (ca. 10 min) weiter bei Raumtemperatur



gerührt und danach in wenig Diethylether aufgenommen und einmal mit Wasser bis zum pH-Wert 7 gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch gereinigt. (*n*-Hexan/Diethylether [10:1]→[1:1]→[0.5:1]). Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 83 mg (0.11 mmol, 76%).

DC: R_F = 0.41 (Dichlormethan/Ethylacetat [1:1], Kieselgel; grüne Bande).

HRMS (ESI⁺): ber.: 752.46867, gef.: 752.46919 [M+H]⁺.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.98-7.91 (*m*, 6H, H1f, H1b, 2xH5b, 2xH5f), 7.65-7.51 (*m*, 9H, H1c, H1d, H1e, 2xH5c, 2xH5d, 2xH5e), 4.80 (*br s*, 2xNH), 3.29 (*q*, 4H, ³*J* = 7.5 Hz, 2xH7c), 2.43 (*q*, 4H, ³*J* = 7.3 Hz, 2xH6c), 2.02 (*q*, 4H, ³*J* = 7.6 Hz, 2xH3c), 1.64 (*q*, 4H, ³*J* = 7.4 Hz, 2xH2c), 1.37 (*t*, 6H, ³*J* = 7.4 Hz, 2xH7d), 0.84 (*t*, 6H, ³*J* = 7.5 Hz, 2xH6d), 0.62 (*t*, 6H, ³*J* = 7.4 Hz, 2xH3d), 0.44 (*t*, 6H, ³*J* = 7.4 Hz, 2xH2d) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 150.7, 146.4, 144.3, 142.5, 139.3, 135.4, 132.9, 132.4, 132.1, 130.3, 129.0, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 127.2, 126.0 (C_{ar}), 19.3, 19.2, 18.7, 18.5 (CH₂CH₃), 16.9, 16.8, 16.7, 16.6 (CH₂CH₃) ppm.

UV/Vis (THF): λ_{max} (ε) = 461 (114000), 540 (14900), 563 nm (*sh*), (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Kristallstrukturdaten 53 I: $C_{52}H_{57}N_5 \cdot C_7H_8$, 844.16, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.9823(3) \text{ \AA}$, $b = 13.3500(4) \text{ \AA}$, $c = 17.7970(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.325(2)$, $\beta = 103.820(2)$, $\gamma = 104.911(2)^\circ$, $V = 2311.97(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.213 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.537 \text{ mm}^{-1}$, $R_{int} = 0.0399$, $wR_2 = 0.1018$.

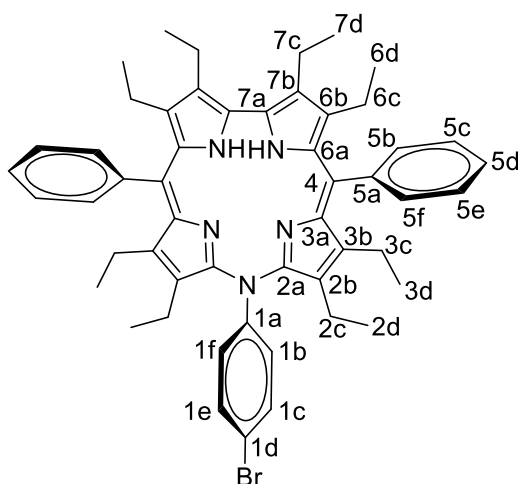
Kristallstrukturdaten 53, II: $C_{52}H_{57}N_5$, 752.02, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.1375(3) \text{ \AA}$, $b = 12.9810(3) \text{ \AA}$, $c = 15.7619(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.175(2)$, $\beta = 80.073(2)$, $\gamma = 73.774(2)^\circ$, $V = 2131.64(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.172 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.523 \text{ mm}^{-1}$, $R_{int} = 0.0455$, $wR_2 = 0.1233$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M nBu_4NPF_6 , Ag-Elektrode, Scanrate $v = 200 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ vs. Fc/Fc^+): -1815 mV, 56 mV, 482 mV, 1020 mV.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M nBu_4NPF_6 , Ag-Elektrode, Scanrate $v = 1000 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ vs. Fc/Fc^+): 74 mV.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-4-bromphenylazacorrol (55)

Unter N_2 -Schutzatmosphäre wurde der Kupferkomplex **29** (101 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 / MeCN (1:1, 28 mL) vorgelegt und Zinn(II)chlorid-Dihydrat (300 mg, 1.12 mmol, 10.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit konz. Salzsäure (2.64 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum vollständigen Umsatz (ca. 10 min) weiter bei Raumtemperatur gerührt, mit wenig Diethylether aufgenommen und einmal mit Wasser bis zum pH-Wert 7 gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch gereinigt (n -Hexan / Diethylether [10:1]→[1:1]). Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 59 mg (0.07 mmol, 65%).

DC: $R_F = 0.57$ (Dichlormethan / Ethylacetat [1:1], Kieselgel; grüne Bande).

HRMS (ESI+): ber.: 832.37719, gef.: 832.37834 $[M+H]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.93$ (*m*, 4H, H1f, H1b, H1e, H1c), 7.75 (*m*, 4H, 2xH5b, 2xH5f), 7.57 (*m*, 6H, 2xH5c, 2xH5d, 2xH5e), 5.01 (*br s*, 2H, 2xNH), 3.26 (*q*, 4H, $^3J = 7.2$ Hz, 2xH7c), 2.40 (*q*, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, 2xH6c), 2.00 (*q*, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, 2xH3c), 1.72 (*q*, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, 2xH2c), 1.35 (*t*, 6H, $^3J = 7.5$ Hz, 2xH7d), 0.83 (*t*, 6H, $^3J = 7.5$ Hz, 2xH6d), 0.63 (*t*, 6H, $^3J = 7.3$ Hz, 2xH3d), 0.47 (*t*, 6H, $^3J = 7.4$ Hz, 2xH2d) ppm.

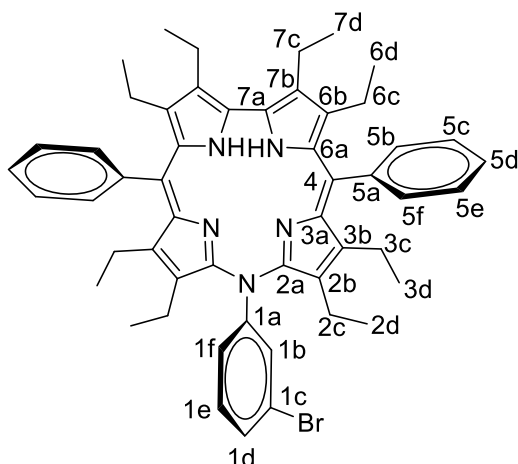
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.5$ (2xCq), 146.6 (2xCq), 143.5 (1xCq, C1d), 142.7 (2xCq), 139.3 (2xCq), 135.9 (2xCq), 133.4 (2xCH, C5b), 133.0 (4xCH, C1f, C1b, C1e, C1c), 132.0 (2xCq), 131.7 (2xCH, C5f), 131.3 (2xCq), 129.3 (2xCq), 128.6 (2xCH, C5d), 128.3 (2xCq), 127.5 (4xCH, C5e, C5c), 126.6 (2xCq), 122.0 (1xCq, C1a), 19.46, 19.38, 18.89, 18.87 (CH_2CH_3), 17.04, 16.99, 16.91, 16.70 (CH_2CH_3) ppm.

UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 436 (111000), 541 (14200), 566 nm (*sh*), ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{BrN}_5 \cdot 2\text{HCl}$, 903.84, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.0564(4)$, $b = 22.0163(8)$, $c = 16.6538(4)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 104.036(2)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4644.3(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.293$ g/cm³, $\mu = 2.572$ mm⁻¹, $R_{\text{int}} = 0.049$, $wR_2 = 0.1418$.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-3-bromphenyl-aza-corrol (54)

Unter N₂-Schutzatmosphäre wurde der Kupferkomplex **54** (101 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ / MeCN



(1:1, 28 mL) vorgelegt und Zinn(II)chlorid-Dihydrat (300 mg, 1.12 mmol, 10.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit konz. Salzsäure (2.64 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum vollständigen Umsatz (ca. 10 min) weiter bei Raumtemperatur gerührt, mit wenig

Diethylether aufgenommen und einmal mit Wasser bis zum pH-Wert 7 gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch gereinigt (*n*-Hexan/Diethylether [10:1]→[1:1]). Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 66 mg (0.08 mmol, 73%).

DC: R_F= 0.5 (Dichlormethan / Ethylacetat [1:1], Kieselgel; grüne Bande).

HRMS (ESI⁺): ber.: 830.37919, gef.: 830.3800 [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 (*t*, 1H, ³*J* = 1.9 Hz, H1b), 7.94 (*m*, 4H, 2xH5b, 2xH5f), 7.83 (*ddd*, 1H, ⁴*J* = 0.9 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, ³*J* = 7.9 Hz, H1d), 7.72 (*ddd*, 1H, ⁴*J* = 0.9 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, ³*J* = 8.0 Hz, H1f), 7.60 (*m*, 6H, 2xH5c, 2xH5e, 2xH5d), 7.45 (*t*, 1H, ³*J* = 8.0 Hz, H1e), 5.15 (*br s*, 2H, 2xNH), 3.25 (*q*, 4H, ³*J* = 7.5 Hz, 2xH7c), 2.40 (*q*, 4H, ³*J* = 7.5 Hz, 2xH6c), 2.01 (*q*, 4H, ³*J* = 7.4 Hz, 2xH3c), 1.73 (*q*, 4H, ³*J* = 7.4 Hz, 2xH2c), 1.36 (*t*, 6H, ³*J* = 7.5 Hz, 2xH7d), 0.83 (*t*, 6H, ³*J* = 7.5 Hz, 2xH6d), 0.62 (*t*, 6H, ³*J* = 7.4 Hz, 2xH3d), 0.53 (*t*, 6H, ³*J* = 7.4 Hz, 2xH2d) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 150.6 (2xC_q), 146.6(2xC_q), 145.6(1xC_q, C1c), 142.5(2xC_q), 139.2(2xC_q), 136.1(2xC_q), 134.5 (C1b), 133.0 (2xC5b, 2xC5f), 131.9 (2xC_q), 131.5 (2xC_q), 130.9(C1f), 130.5(C1d), 129.6 (C1e), 129.4 (2xC_q), 128.7

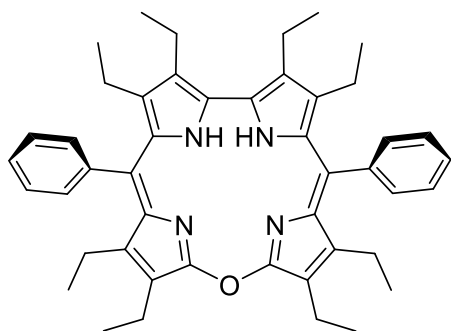
(2xC5d), 128.4(2xCq), 127.4 (2xC5e, 2xC5c), 126.9 (2xCq), 122.1 (1xCq, C1a), 19.43, 19.37, 18.85, 18.76 (CH₂CH₃), 17.04, 16.98, 16.90, 16.44 (CH₂CH₃) ppm.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (ϵ) = 435 (93600), 541 (11900), 564 nm (*sh*), (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Kristallstrukturdaten: C₅₂H₅₆BrN₅, 830.92, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.2363(4)$ Å, $b = 12.9032(5)$ Å, $c = 16.2096(4)$ Å, $\alpha = 79.459(2)^\circ$, $\beta = 76.471(3)^\circ$, $\gamma = 73.062(3)^\circ$, $V = 2169.10(13)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.272$ g/cm³, $\mu = 1.602$ mm⁻¹, $R_{\text{int}} = 0.0649$, $wR_2 = 0.1878$.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-oxacorrol (50)^[45]

Der Kupferkomplex **10** (150 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und MeCN (4:1, 25 mL) vorgelegt und Zinn(II)chlorid-Dihydrat (230 mg, 2.03 mmol, 5.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit konz. Salzsäure (3.9 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum vollständigen Umsatz (ca. 10 min) weiter bei Raumtemperatur gerührt, mit wenig Diethylether aufgenommen und einmal mit Wasser bis zum pH-Wert 7 gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch gereinigt (*n*-Hexan / CH₂Cl₂ 8:1).



Ausbeute: rosarote Kristalle 118 mg (0.17 mmol, 87%).

DC: $R_F = 0.95$ (Kieselgel *n*-Hexan/Ethylacetat [4:1]; pinke Bande).

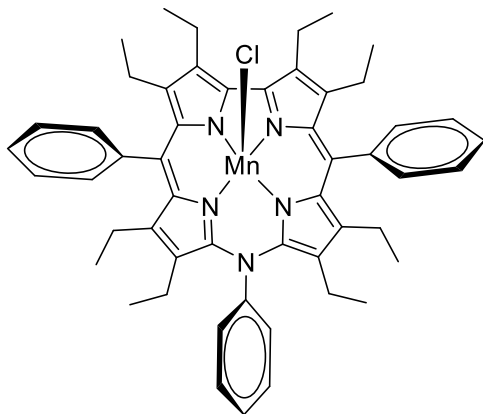
MS (ESI⁺): $m/z = 677.33$ ([M+H]⁺).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.25$ (*br s*, 2H, NH), 7.80 (*m*, 4H_{Ar}), 7.56 (*m*, 6H_{Ar}), 3.19 (*q*, 4H, $J = 7.4$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 3.02 (*q*, 4H, $J = 7.3$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 2.17 (*m*, 8H, 4 x CH₂CH₃), 1.45 (*t*, 6H, $J = 7.5$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.33 (*t*, 6H, $J = 7.4$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 0.91 (*t*, 6H, $J = 7.4$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 0.91 (*t*, 6H, $J = 7.4$ Hz, 2 x CH₂CH₃).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Int) = 389 (s), 503 (sh), 538 (m), 559 (sh) ppm.

Darstellung von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-aza-phenyl-corrolato)-mangan(III) (57)

Zu einer Lösung aus dem freien Liganden **53** (55 mg, 0.065 mmol, 1.0 Äq.) in THF (20 mL) wurde eine Lösung aus $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (103.4 mg, 0.42 mmol, 6.5 Äq.) in MeOH (4 mL) hinzu gegeben und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ca. 10 mL Diethylether aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure (0.1 M) einmal ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und nach Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch an Kieselgel (CH_2Cl_2 mit 1% Ethylacetat) gereinigt. Das gewünschte Produkt wurde als dunkelbrauner Feststoff isoliert.



(20 mL) wurde eine Lösung aus $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (103.4 mg, 0.42 mmol, 6.5 Äq.) in MeOH (4 mL) hinzu gegeben und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ca. 10 mL Diethylether aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure (0.1 M) einmal ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und nach Trocknung über

wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch an Kieselgel (CH_2Cl_2 mit 1% Ethylacetat) gereinigt. Das gewünschte Produkt wurde als dunkelbrauner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 44 mg (0.052 mmol, 80%).

DC: R_F = 0.36 (Kieselgel; braune Bande, CH_2Cl_2 / MeOH [10:1]).

MS (ESI⁺): m/z = 804.56 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

HRMS (ESI⁺): ber.: 804.38325, gef.: 804.38396 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 57.77, 35.39, 29.10, 24.72, 21.37, 10.67 (6x br s, 16H, 8x CH_2CH_3), 8.35, 6.39, 5.60 (3x br s, 15H, 15x CH_{ar}), 2.03 (br m, 24H, 8x CH_2CH_3)* ppm.

*Auf Grund der restlichen Lösungsmittelprotonen im Signal bei 2.03 ppm, ergibt das Integrieren mehr als 24 Methylprotonen.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 378 (31900), 431 (36000), 468 (43500), 548 (9500), 619 nm (7400 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

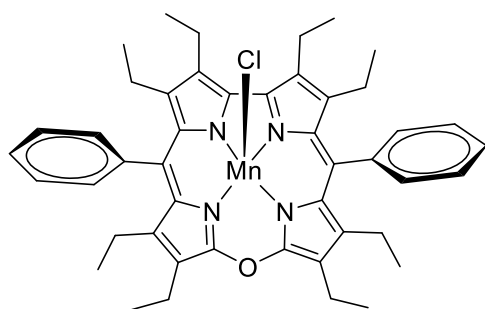
Kristallstrukturdaten: $C_{52}H_{55}ClMnN_5 \cdot 2 C_2H_3N$, 922.50, triklin, $P\bar{1}$, $a = 11.9003(6) \text{ \AA}$, $b = 13.6333(8) \text{ \AA}$, $c = 16.559(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.766(6)^\circ$, $\beta = 105.263(6)^\circ$, $\gamma = 107.250(6)^\circ$, $V = 2408.0(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.272 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 3.084 \text{ mm}^{-1}$, $R_{int} = 0.0318$, $wR_2 = 0.0848$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M nBu_4NPF_6 , Ag-Elektrode, Scanrate $v = 100 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ vs. Fc/Fc⁺): 381 mV, 939 mV.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M nBu_4NPF_6 , Ag-Elektrode, Scanrate $v = 1000 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ vs. Fc/Fc⁺): 277 mV, 819 mV.

Darstellung von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-oxa-corrolato)-mangan(III) (58)

Zu einer Lösung aus dem freien Liganden **50** (50 mg, 0.074 mmol, 1.0 Äq.) in THF (30 mL) wird eine Lösung aus $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (181 mg, 0.74 mmol, 10 Äq.) in MeOH / CH_2Cl_2 (15 mL/7.5 mL) hinzugegeben und für 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit ca. 10 mL Diethylether aufgenommen. Die Lösung wird mehrmals mit wenig Wasser gewaschen und nach Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch an Kieselgel (n -Hexan \rightarrow n -Hexan / CH_2Cl_2 [2:1] \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 / Diethylether [8:1]) gereinigt. Das gewünschte Produkt wird als dunkelgrüner Feststoff isoliert.



Ausbeute: 43 mg (0.056 mmol, 75%).

DC: $R_F = 0.65$ (Kieselgel; grüne Bande, CH_2Cl_2 / MeOH [10:1]).

MS (ESI): $m/z = 730.60$ ([M-Cl]).

HRMS (ESI⁺): ber.: 729.33596, gef.: 729.33640.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 60.53, 35.99, 29.65, 26.73, 20.31, 17.71, 9.35 (8x CH_2 , 8.14 6.48, 5.76 (10xPhH), 3.55, 1.35 (8x CH_3) ppm.

UV/Vis: (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 331 (23000), 385 (32600), 424 (30700), 457 (sh), 519 (sh), 554 (sh), 586 (sh) 633 nm (17800 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

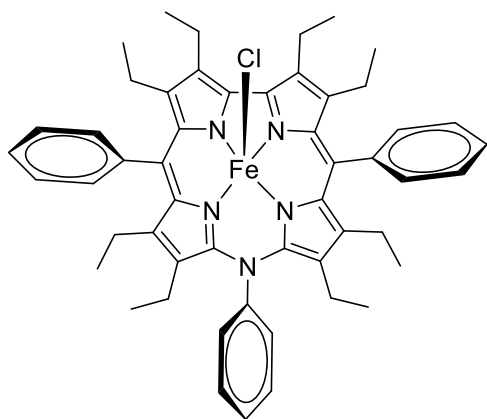
Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{ClMnN}_4\text{O} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, 847.39, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.1911(5) \text{ \AA}$, $b = 12.9349(5) \text{ \AA}$, $c = 16.3454(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.434(3)^\circ$, $\beta = 106.867(3)^\circ$, $\gamma = 109.474(4)^\circ$, $V = 2239.3(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.279 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 3.279 \text{ mm}^{-1}$, $R_{\text{int}} = 0.0398$, $wR_2 = 0.1040$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vs. Fc/Fc+): -1463 mV, 367 mV, 965 mV.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vs. Fc/Fc+): 378 mV, 987 mV.

Darstellung von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-aza-phenyl-corrolato)eisen (59)

Zu einer Lösung aus dem freien Ligand **53** (50 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) in DMF (10 mL)



wird eine Lösung aus $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (31 mg, 0.15 mmol, 2.5 Äq.) in CH_2Cl_2 (1 mL) hinzu gegeben und für 20 Minuten bei 110°C refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 20 mL Diethylether aufgenommen und mehrmals mit wenig Wasser gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das

Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch an Kieselgel ($n\text{-Hexan} \rightarrow n\text{-Hexan} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [2:1] $\rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Diethylether}$ [10:1]) gereinigt. Das gewünschte Produkt wird als schwarzer, kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 39 mg (46.8 μmol , 78%).

DC: $R_F = 0.48$ (Kieselgel; braune Bande, CH_2Cl_2 / MeOH [10:1]).

MS (ESI+): $m/z = 805.78$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

HRMS (ESI+): ber.: 805.38008, gef.: 805.38094 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 68.53, 42.54, 31.08, 29.00, 20.89, 11.78$ (6x *br s*, 16H, 8x CH_2CH_3), 8.71, 6.74, 6.25 (2x *s + m*, 15H, 15x CH_{ar}), 4.56, 3.04 (2x *br m*, 24H, 8x CH_2CH_3) ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 385 (47400), 476 (13200), 533 (7600), 624 (4800 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

EPR (Toluol, 9.459146 GHz, 4.6 K): $g_x = 2.0200$, $g_y = 3.9800$, $g_z = 5.3700$.

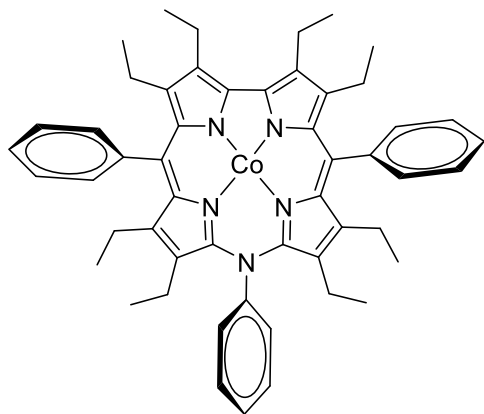
Kristallstrukturdaten: $2 \cdot \text{C}_{52}\text{H}_{55}\text{ClFeN}_5 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, 1764.72, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 15.0415(3)$ Å, $b = 18.3667(4)$ Å, $c = 20.1952(4)$ Å, $\alpha = 111.528(2)^\circ$, $\beta = 97.498(2)^\circ$, $\gamma = 106.055(2)^\circ$, $V = 4816.69(19)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.217$ g/cm³, $\mu = 3.336$ mm⁻¹, $R_{\text{int}} = 0.0793$, $wR_2 = 0.1649$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 100$ mV \cdot s⁻¹ vs. Fc/Fc+): -1.960 mV, 1029 mV, 224 mV, 815 mV.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 1000$ mV \cdot s⁻¹ vs. Fc/Fc+): 204 mV, 797 mV.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-phenyl-aza-corrolato-cobalt(II) (60)

Unter N₂-Schutzatmosphäre wurde zu einer Lösung des freien Liganden **53** (5 mg, 8.84 μ mol, 1.0 Äq.) in entgastem Chloroform (5.0 mL) eine Lösung von Cobaltacetat-Tetrahydrat (7.9 mg, 0.03 mmol, 3.4 Äq.) in Methanol (1 mL) hinzugegeben und bei Raumtemperatur für 25 Minuten stark gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde im Toluol aufgenommen. Die rotbraune



Lösung wurde über Celite filtriert um das restliche Cobaltacetat-Tetrahydrat-Salz zu entfernen. Das erneute Einengen der Lösung lieferte dunkelbraunen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: fast quantitativ.*

*Sehr hohe Reaktivität der Verbindung erschwert entscheidend die genaue Bestimmung der Ausbeute.

HRMS (ESI⁺): ber.: 808.37895, gef.: 808.37884.

MS (ESI⁺): m/z = 808.40 ([M]⁺).

¹H-NMR (300 MHz, CHCl₃): δ = 26.0 (2x CH₂), 25.4 (2x CH₂), 19.4 (2x CH₂), 14.4 (CH_{ar}), 13.2 (CH_{ar}), 11.9 (2x CH₃), 9.48 (CH_{ar}), 6.78 (2x CH₃), 4.51 (CH_{ar}), 2.58 (CH_{ar}), 0.81 (2x CH₃), -2.85 (2x CH₂), -3.56 (2x CH₃) ppm.

UV/Vis (Toluol): λ_{\max} (ϵ) = 419 (53500), 500 (sh), 536 (sh), 581 nm (6600 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

EPR (Toluol, 9.459205 GHz, 10 K): g_z = 1.9535, g_y = 2.0069, g_x = 2.0838; A(Cu)_x = 1.73 mT, A(Cu)_y = 0.03 mT, A(Co)_z = 2.85 mT.*

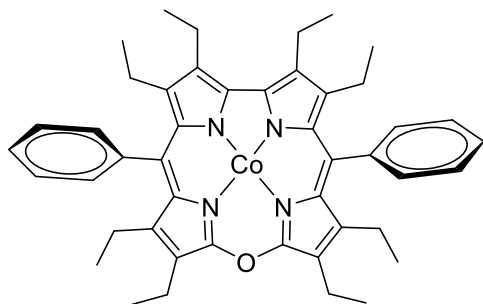
*Im Spektrum ist ein weiteres Signal sichtbar, welches einem organischen Radikal mit einer Gewichtung von ca. 10% mit folgenden g-Werten: $g_1 = 2.0010$, $g_2 = 2.0069$, $g_3 = 2.015$ zugeordnet wird.

Kristallstrukturdaten 60 I: $C_{52}H_{55}N_5Co$, 808.72, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.0368(4) \text{ \AA}$, $b = 13.5967(5) \text{ \AA}$, $c = 17.6423(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.966(3)^\circ$, $\beta = 103.409^\circ$, $\gamma = 105.539(3)^\circ$, $V = 2331.70(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.300 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 4.528 \text{ mm}^{-1}$, $R_{int} = 0.0643$, $wR_2 = 0.1811$.

Kristallstrukturdaten 60 II: $C_{52}H_{55}CoN_5 \cdot 2 \text{ MeCN}$, 891.04, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.0307(4) \text{ \AA}$, $b = 13.6035(8) \text{ \AA}$, $c = 17.4843(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.516(4)^\circ$, $\beta = 102.801(4)^\circ$, $\gamma = 106.293(4)^\circ$, $V = 2314.4(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.279 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 3.257 \text{ mm}^{-1}$, $R_{int} = 0.0671$, $wR_2 = 0.1773$.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-oxa-corrolato-cobalt(II) (61)

Unter N_2 -Schutzatmosphäre wurde zu einer Lösung des freien Liganden **50** (10 mg, 14.8 μmol , 1.0 Äq.) in entgastem Toluol (5.0 mL) eine Lösung von Cobaltacetat-Tetrahydrat (20 mg, 0.08 mmol, 5.5 Äq.) in Methanol (1 ml) hinzugegeben und bei 60 °C für 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde im Toluol aufgenommen. Die grünbraune Lösung wurde über Celite filtriert um das restliche Cobaltacetat-Tetrahydrat zu entfernen. Das erneute Einengen der Lösung lieferte dunkelbraunen kristallinen Feststoff.*



Ausbeute: fast quantitativ.*

*Sehr hohe Reaktivität der Verbindung erschwert entscheidend die genaue Bestimmung der Ausbeute.

HRMS (ESI+): ber.: 733.33166, gef.: 733.33144.

MS (ESI+): $m/z = 733.47$ ($[M]^+$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 24.90$ (s, 4x H, 2x CH_2), 24.11 (s, 4x H, 2x CH_2), 13.76 (s, 6x H, 2x CH_3), 13.26 (2x br s, 8x H, 8x *ortho*, *meta*-CH), 4.15 (s, 2x H, 2x *para*-CH), 2.68 (s, 6x H, 2x CH_3), 1.32 (s, 6x H, 2x CH_3), -0.31 (s, 4x H, 2x CH_2), -1.70 (s, 6x H, 2x CH_3), -4.66 (s, 4x H, 2x CH_2) ppm.

UV/Vis (Toluol): λ_{max} (ϵ) = 409 (59300), 559 (10000), 610 nm (11700 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

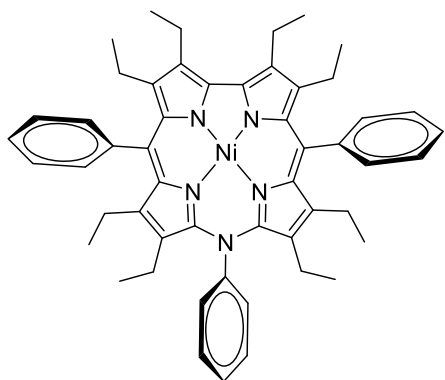
EPR (Toluol, 9.459205 GHz, 10 K): Auswertung des Spektrums ist nicht möglich.*

*Mehrere Signale wurden detektiert. Der Bereich für die Signale mit einem Signalschwerpunkt bei etwa $g = 2.0$ erstreckt sich von 1.8 bis 2.95.

Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{52}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{OCo}$, 733.83, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $a = 28.1277(18)$ Å, $b = 8.7766(6)$ Å, $c = 30.0663(16)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 7.422.3$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1.313$ g/cm³, $\mu = 3.941$ mm⁻¹, $R_{\text{int}} = 0.1058$, $wR_2 = 0.2818$.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-phenyl-aza-corrolato-nickel(II) (48)

Unter N_2 -Schutzatmosphäre wurde zu einer Lösung des freien Liganden **53** (15 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) in Chloroform (5.0 mL) eine Lösung von Nickelacetat-Tetrahydrat (24 mg, 96 μmol , 5.0 Äq.) in Methanol (1 mL) hinzu gegeben und im Ölbad langsam auf 50 °C erwärmt. Nach 25 min wurde die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch gereinigt (*n*-Hexan / Diethylether [1:1]). Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 13.4 mg (16.6 μmol , 83%).

DC: $R_F = 0.7$ (*n*-Hexan / Ethylacetat [4:1], Kieselgel; grüne Bande).

MS (ESI+): $m/z = 807.84$ ($[M]^+$).

HRMS (ESI+): ber.: 807.38055, gef.: 807.38116.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.91 (*m*, 6H, 4x *ortho*-PhH, 2x *ortho*-NPhH), 7.79 (*m*, 1H, *para*-NPhH), 7.66 (*m*, 4H, *para*-PhH, *meta*-NPhH), 7.56 (*m*, 4H, *meta*-PhH), 3.51 (*q*, 4H, 3J = 7.4 Hz, CH₂CH₃), 2.37 (*m*, 8H, CH₂CH₃), 2.00 (*q*, 4H, 3J = 7.3 Hz, CH₂CH₃), 1.50 (*t*, 6H, 3J = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 1.00 (*t*, 6H, 3J = 7.4 Hz, CH₂CH₃), 0.91 (*t*, 6H, 3J = 7.4 Hz, CH₂CH₃), 0.73 (*t*, 6H, 3J = 7.4 Hz, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 143.0, 141.6, 140.9, 129.2 (21x C, C_q), 132.4 (4xC, *ortho*-PhC), 131.8 (2xC, *ortho*-NPhC), 130.6 (1xC, *para*-NPhC), 128.7 (2x C, *meta*-NPhC), 128.5 (2x C, *para*-PhC), 127.1 (4xC, *meta*-PhC), 20.4, 20.0, 19.8, 19.5 (8x C, CH₂), 18.4, 18.1, 17.8, 17.5 (8x C, CH₃) ppm.

*Einige der Resonanzen fallen zu einem Signal zusammen bzw. fehlen, die komplette Auswertung des Spektrums ist daher nicht möglich.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 404 (80000), 573 (6700), 646 nm (5600 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

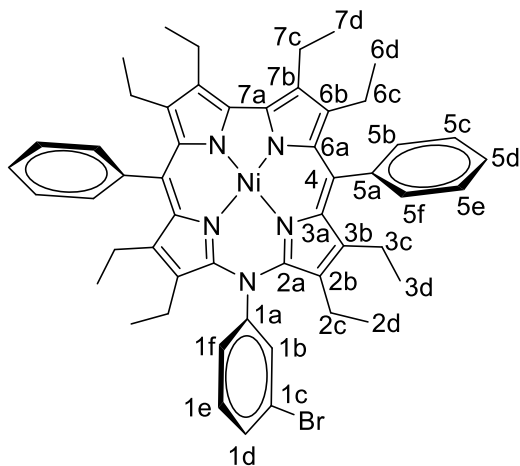
Kristallstrukturdaten: C₅₂H₅₅N₅Ni, 808.72, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 11.0317(6) Å, b = 13.5881(8) Å, c = 17.5647(12) Å, α = 104.546(6)°, β = 103.195(6)°, γ = 106.014(6)°, V = 2321.0(3) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.157 g/cm³, μ = 0.891 mm⁻¹, R_{int} = 0.0606, wR_2 = 0.1302.

CV (CH₂Cl₂, 0.2 M *n*Bu₄NPF₆, Ag-Elektrode, Scanrate v = 100 mV · s⁻¹ vs. Fc/Fc⁺): 1337 mV, 46 mV, 432 mV, 596 mV.

CV (CH₂Cl₂, 0.2 M *n*Bu₄NPF₆, Ag-Elektrode, Scanrate v = 1000 mV · s⁻¹ vs. Fc/Fc⁺): -80 mV, 521 mV.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-aza-3-bromphenyl-corrolato-nickel(II) (62)

Zu einer Lösung des freien Liganden **38** (8 mg, 9.6 μmol , 1.0 Äq.) in Dichlormethan (2.0 mL) wurde eine Lösung von Nickelacetat-Tetrahydrat (20.5 mg, 82.4 μmol , 8.6 Äq.) in Methanol (1 ml) gegeben und für 37 Stunden wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden entfernt und der violette Rückstand wird in Toluol gelöst. Die Lösung wurde über Celite filtriert um das überschüssige Nickel(II)acetat-Tetrahydratsalz zu entfernen.



Das Lösungsmittel wird erneut entfernt und der dunkelviolette Feststoff aus Dichlormethan und Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute 7.5 mg (8.4 μmol , 88%)

DC: $R_F = 0.7$ (*n*-Hexan / Ethylacetat [4:1], Kieselgel; grüne Bande).

MS (ESI⁺): 887.33 ([M+2H]⁺).

HRMS (ESI⁺): ber.: 887.28931, gef.: 887.28980.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.05 (*t*, 1H, ³*J* = 1.9 Hz, H1b), 7.92 (*m*, 1H, H1d), 7.91 (*m*, 4H, 2xH5b, 2xH5f), 7.80 (*ddd*, 1H, ⁴*J* = 0.9 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, ³*J* = 8.0 Hz, H1f), 7.67 (*m*, 2H, 2x H5d), 7.56 (*m*, 4H, 2xH5c, 2xH5e), 7.52 (*t*, 1H, ³*J* = 8.1 Hz, H1e), 3.49 (*q*, 4H, ³*J* = 7.4 Hz, 2x H7c), 2.35 (*dq*, 8H, ³*J* = 2.9 Hz, ³*J* = 7.3 Hz, 2x H3c, 2x H6c), 2.10 (*q*, 4H, ³*J* = 7.4 Hz, 2x H2c), 1.49 (*t*, 6H, ³*J* = 7.5 Hz, 2x H7d), 1.00 (*t*, 6H, ³*J* = 7.3 Hz, 2x H6d), 0.91 (*t*, 6H, ³*J* = 7.4 Hz, 2x H3d), 0.83 (*t*, 6H, ³*J* = 7.3 Hz, 2x H2d) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 149.2 (C_q), 144.0 (C_q), 143.4 (C_q), 142.0 (C_q), 140.8 (C_q), 134.7 (C1b), 134.1 (C_q), 133.7 (2x C, C1d), 132.3 (4x C, 2xC5b, 2xC5f), 130.5 (C1f), 129.9 (C1e), 128.6 (C5d), 128.5 (C5d), 128.1 (4x C, 2x C5c, 2x C5e), 122.0

(1x C_q, C1a), 20.5, 20.2, 19.9, 19.6 (8x C, CH₂), 18.6, 18.3, 17.9, 17.7 (8x C, CH₃) ppm.*

*Einige der Resonanzen fallen zu einem Signal zusammen bzw. fehlen, die komplette Auswertung des Spektrums ist daher nicht möglich.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 367 (*sh*), 406 (92000) 575 (8800), 653 nm (7000 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

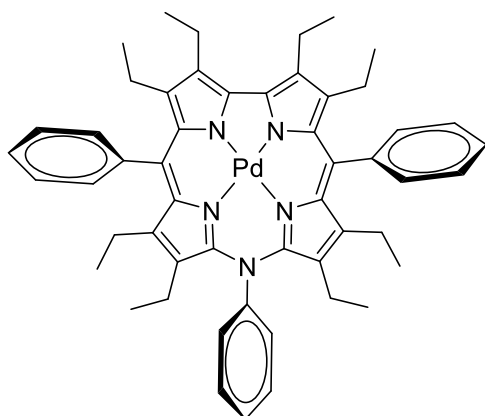
Kristallstrukturdaten: C₅₂H₅₅N₅BrNi, 887.62, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 28.5075(5) Å, b = 14.8862(2) Å, c = 20.9435(3) Å, α = 90°, β = 101.805(2)°, γ = 90°, V = 8699.8(2) Å³, Z = 8, ρ_{calc} = 1.355 g/cm³, μ = 1.407 mm⁻¹, R_{int} = 0.0485, wR_2 = 0.1087.

CV (CH₂Cl₂, 0.2 M *n*Bu₄NPF₆, Ag-Elektrode, Scanrate v = 100 mV · s⁻¹ vs. Fc/Fc⁺): 190 mV, 447 mV.

CV (CH₂Cl₂, 0.2 M *n*Bu₄NPF₆, Ag-Elektrode, Scanrate v = 1000 mV · s⁻¹ vs. Fc/Fc⁺): -66 mV, 423 mV.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-phenyl-azacorrolato-palladium(II) (63)

Zu einer Lösung des freien Liganden **53** (15 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) in entgastem



Chloroform (5.0 mL) wurde eine Lösung von Palladium(II)acetat-Tetrahydrat (22 mg, 0.10 mmol, 5.0 Äq.) in entgastem Methanol (2 ml) gegeben und langsam bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) gerührt. Die Lösungsmittel wurden entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen und mit wenig Wasser gewaschen. Die Phasen

wurden getrennt und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch an Kieselgel (*n*-Hexan→*n*-Hexan / DCM [2:1]→DCM→DCM / Diethylether [8:1]) gereinigt.

Ausbeute: 9.6 mg (11.2 μmol , 56%).

DC: $R_F = 0.7$ (*n*-Hexan / Ethylacetat [4:1], Kieselgel; grüne Bande).

MS (ESI⁺): $m/z = 855.55$ $[\text{M}]^+$.

HRMS (ESI⁺): ber.: 855.35047, gef.: 855.35113

¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.97$ (*m*, 6H, *ortho*-PhH, *ortho*-NPhH), 7.83 (*m*, 1H, *para*-NPhH), 7.68 (*m*, 4H, *para*-PhH, *meta*-NPhH), 7.57 (*m*, 4H, *meta*-PhH), 3.55 (*q*, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 2.35 (*dq*, 8H, $^3J = 2.9$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2CH_3), 1.97 (*q*, 4H, $^3J = 7.2$ Hz, CH_2CH_3), 1.56 (*t*, 6H, $^3J = 7.2$ Hz, CH_2CH_3), 1.08 (*t*, 6H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 0.98 (*t*, 6H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 0.88 (*t*, 6H, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2CH_3) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.6$, 143.4, 142.3, 141.3, 141.0, 139.9, 135.1, 130.1, 130.0, 129.0, 128.2 (21xC, C_q), 132.3 (4x C, *ortho*-PhC), 132.0 (2x C, *ortho*-NPhC), 130.9 (1xC, *para*-NPhC), 128.7 (2x C, *meta*-NPhC), 128.6 (2x C, *para*-PhC), 127.0 (4xC, *meta*-PhC), 20.5, 20.2, 19.9, 19.6 (8xC, CH_2), 18.6, 18.3, 17.9, 17.7 (8x C, CH_3) ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 402 (29600), 432 (*sh*), 564 (3900), 586 (3300), 630 nm (4000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

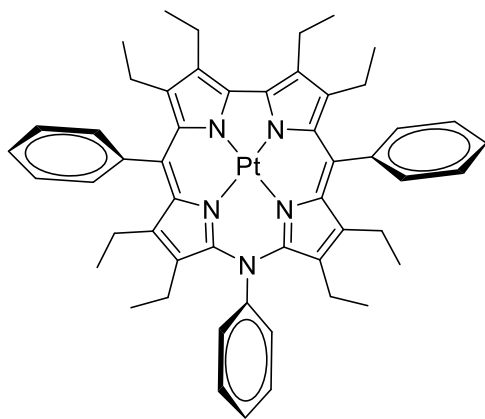
Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{52}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{Pd} \cdot \text{CHCl}_3$, 975.77, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.0167(8)$ Å, $b = 14.7981(14)$ Å, $c = 15.6252(14)$ Å, $\alpha = 82.562(8)^\circ$, $\beta = 74.282(8)^\circ$, $\gamma = 69.675(8)^\circ$, $V = 2297.6(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.410$ g/cm³, $\mu = 5.187$ mm⁻¹, $R_{\text{int}} = 0.0621$, $wR_2 = 0.1355$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M *n*Bu₄NPF₆, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 100$ mV \cdot s⁻¹ vs. Fc/Fc⁺): -1349 mV, 49 mV, 509 mV, 763 mV.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M *n*Bu₄NPF₆, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 1000$ mV \cdot s⁻¹ vs. Fc/Fc⁺): 47 mV, 501 mV.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-phenyl-aza-corrolato-platin(II) (64)

Weg I: Zu einer Lösung des freien Liganden **53** (15 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) in



Benzonitril (4.0 mL) wurde das Platin(II)acetatsalz ($\text{Pt}_4\text{OAc}_8 \cdot 2 \text{HOAc}$) (21 mg, 14.6 μmol , 0.73 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde in der Mikrowelle für 8 h bei 150 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und nach einer säulenchromatografischen Aufreinigung in

Dichlormethan wurde der Rückstand anschließend aus Dichlormethan und Acetonitril umkristallisiert. Das Produkt wurde als dunkelgrüner kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.1 mg (3.2 μmol , 16%).

Weg II: Zu einer Lösung des freien Liganden **53** (12 mg, 16.0 μmol , 1.0 Äq.) in 1,2-Dichlorethan (5.0 mL) wurde Platin(II)acetat $\text{Pt}_4\text{OAc}_8 \cdot 2 \text{HOAc}$ (66 mg, 48.1 μmol , 3.0 Äq.) hinzu gegeben und bei 85 °C für 9 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. In nächsten Schritt erfolgte eine säulenchromatografische Aufreinigung in reinem Dichlormethan und anschließend wurde der Rückstand aus Dichlormethan und Acetonitril umkristallisiert. Das Produkt wurde als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 8.2 mg (8.4 μmol , 53%).

DC: $R_F = 0.65$ (*n*-Hexan / Ethylacetat [4:1], Kieselgel; grüne Bande).

MS (ESI⁺): $m/z = 944.47$ $[\text{M}]^+$.

HRMS (ESI⁺): ber.: 944.41052, gef.: 944.41037.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.97$ (*m*, 6H, *ortho*-PhH, *ortho*-NPhH), 7.84 (*m*, 1H, *para*-NPhH), 7.69 (*m*, 4H, *para*-PhH, *meta*-NPhH), 7.57 (*m*, 4H, *meta*-PhH), 3.52 (*q*,

4H, $^3J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 2.31 (q, 8H, $^3J = 7.3$ Hz, 2x CH_2CH_3), 1.92 (q, 4H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_2CH_3), 1.56 (t, 6H, $^3J = 7.6$ Hz, CH_2CH_3), 1.08 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz, CH_2CH_3), 0.98 (t, 6H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 0.89 (t, 6H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 143.1$ (2x C_q), 141.0 (4x C_q), 139.9 (C_q), 132.4 (4x C, 4x CH_{ar}), 131.9 (2x C, 2x CH_{ar}), 131.6 (C, CH_{ar}), 128.8 (2x C, 2x CH_{ar}), 128.6 (2x C, 2x CH_{ar}), 127.1 (4x C, 4x CH_{ar}), 20.5, 20.2, 19.8, 19.7 (8x C, 8x CH_2), 18.7, 18.5, 17.9, 17.8 (8x C, 8x CH_3) ppm.*

*Diverse Resonanzen für die quartären Kohlenstoffatome fehlen.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 401 (128000), 449 (*sh*), 595 (5800), 630 (4100), 682 nm (3200 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

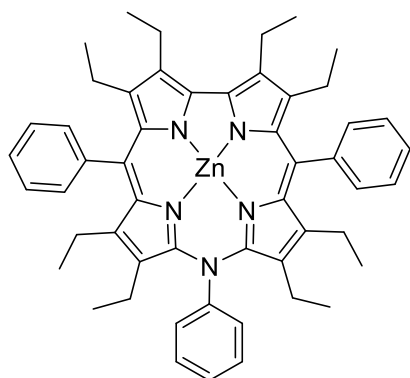
Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{52}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{Pt} \cdot 0.7 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 975.77, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.0682(6)$ Å, $b = 14.6682(6)$ Å, $c = 15.3614(6)$ Å, $\alpha = 80.341(4)^\circ$, $\beta = 75.776(4)^\circ$, $\gamma = 68.066(4)^\circ$, $V = 2234.5(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.494$ g/cm³, $\mu = 3.270$ mm⁻¹, $R_{\text{int}} = 0.0449$, $wR_2 = 0.1061$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 100$ mV \cdot s⁻¹ vs. Fc/Fc⁺): -1342 mV, 55 mV, 486 mV, 783 mV.

CV (CH_2Cl_2 , 0.2 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag-Elektrode, Scanrate $v = 1000$ mV \cdot s⁻¹ vs. Fc/Fc⁺): 139 mV, 662 mV.

Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-phenyl-aza-corrolato-zink(II) (67)

Zu einer Lösung des freien Liganden **53** (3.0 mg, 3.98 μmol , 1.0 Äq.) in 1,2-Dichlorethan (2.0 mL) wurde eine Lösung von Zink(II)acetat-Dihydrat (8.7 mg, 39.8 μmol , 10.0 Äq.) in Methanol (1.0 ml) hinzu gegeben und langsam auf 65 °C erwärmt. Nach 3 Stunden wurde die Reaktion beendet. Nach Abkühlen wurden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen und anschließend über Celite filtriert um das überschüssige Zink(II)salz zu entfernen. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird ein brauner Feststoff isoliert.



Ausbeute: k. A.*

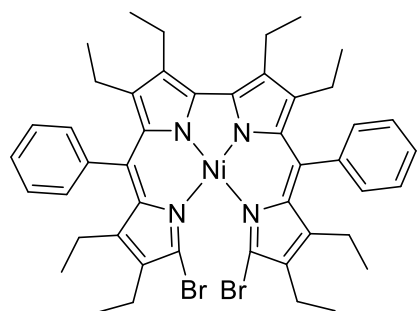
*Zersetzung während der Aufreinigung

MS (ESI+): $m/z = 814.47$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Int) = 450 (s), 536 (w), 560 (w), 604 nm (w).

Darstellung von 10,10'-Dibrom-6,6'-diphenyl-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato-nickel(II) (47)

Unter N_2 -Schutzatmosphäre wurde zu einer Lösung von 10,10'-Dibrom-6,6'-diphenyl-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrin **40** (9.0 mg, 11.0 μmol , 1.0 Äq.) in THF (5.0 mL) eine Lösung von Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (13.6 mg, 55.0 μmol , 5.0 Äq.) in Methanol (0.5 ml) hinzugegeben und das Gemisch für 4.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden am HV entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen und anschließend über Celite filtriert um das überschüssige Nickel(II)salz zu entfernen. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein dunkler Feststoff isoliert, welcher in CH_2Cl_2 / Acetonitril umkristallisiert wurde.



Ausbeute: 9.2 mg (10.5 μmol , 96 %)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Int) = 440 (s), 524 nm (m).

MS (ESI+): $m/z = 716.40$ $[\text{M}-2\text{Br}]^+$.

Alternative Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-diphenyl-10-phenyl-aza-corrolato-nickel(II) (48)

Unter N₂-Schutzatmosphäre wurde zu einer Lösung von 10,10'-Dibrom-6,6'-diphenyl-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato-nickel(II) (**47**) (9.2 mg, 10.5 µmol, 1.0 Äq.) in Toluol (5.0 mL) Anilin (0.29 mL, 31.5 µmol, 3.0 Äq) hinzu getropft und für 5 Stunden unter Reflux gerührt. Die zahlreichen Reaktionskontrollen wiesen keinen vollständigen Umsatz auf. Daraufhin wurde die Reaktion trotzdem beendet. Es wurden lediglich qualitativen Analysen (MS und UV/Vis) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind identisch mit den von dpoeNphNi **48**.

6 Literaturverzeichnis

- [1] V. Sharma, G. Enkavi, I. Vattulainen, T. Róg, M. Wikström, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, 2040-2015.
- [2] J. A. Hasler, R. Estabrook, M. Murray, I. Pikuleva, M. Waterman, J. Capdevila, V. Holla, C. Helvig, J. R. Falck, G. Farrell et al., *Mol. Asp. Med.* **1999**, *20*, 1-137.
- [3] J. R. Roth, J. G. Lawrence, T. A. Bobik, *Annu. Rev. Microbiol.* **1996**, *50*, 137-181.
- [4] V. Kuhn, *Masterarbeit*, Braunschweig, **2015**.
- [5] a) S. Durot, J. Taesch, V. Heitz, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8542-8678; b) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918; c) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 3418-3438; d) M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 118-121; e) M. C. O'Sullivan, J. K. Sprafke, D. V. Kondratuk, C. Rinfray, T. D. W. Claridge, A. Saywell, M. O. Blunt, J. N. O'Shea, P. H. Beton, M. Malfois et al., *Nat.* **2011**, *469*, 72-75; f) D. V. Kondratuk, L. M. A. Perdigão, A. M. S. Esmail, J. N. O'Shea, P. H. Beton, H. L. Anderson, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 317-322; g) I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadze, R. Guillard, C. Stern, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1659-1713.
- [6] M. Keyhaniyan, A. Shiri, H. Eshghi, A. Khojastehnezhad, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 19433-19441.
- [7] E. Önal, S. Saß, J. Hurpin, K. Ertekin, S. Z. Topal, M. U. Kumke, C. Hirel, *J. Fluoresc.* **2017**, *27*, 861-868.
- [8] N. A. M. Pereira, M. Laranjo, J. Casalta-Lopes, A. C. Serra, M. Piñeiro, J. Pina, J. S. Seixas de Melo, M. O. Senge, M. F. Botelho, L. Martelo et al., *ACS Med. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 310-315.
- [9] Y. Han, H. Fang, H. Jing, H. Sun, H. Lei, W. Lai, R. Cao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 5457-5462.
- [10] A. W. Johnson, R. Price, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1649-1653.
- [11] a) E. Vogel, S. Will, A. S. Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 771-775; b) G. Golubkov, Z. Gross, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4507-4510; c) E. Steene, T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11406-11423.
- [12] K. M. Kadish, V. A. Adamian, E. van Caemelbecke, E. Gueletii, S. Will, C Erben, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11986-11993.

- [13] N. Rodríguez-López, Y. Wu, Y. Ge, D. Villagrán, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 10265-10271.
- [14] A. Kumar, S. S. P. Varshney, A. Paul, S. Jeyaraman, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11345-11351.
- [15] M. Bröring, F. Brégier, O. Burghaus, C. Kleeberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1760-1766.
- [16] K. Sudhakar, L. Giribabu, P. Salvatori, F. D. Angelis, *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212*, 194-202.
- [17] D. Sakow, B. Böker, K. Brandhorst, O. Burghaus, M. Bröring, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5012-5015.
- [18] D. Sakow, D. Baabe, B. Böker, O. Burghaus, M. Funk, C. Kleeberg, D. Menzel, C. Pietzonka, M. Bröring, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2913-2924.
- [19] J. Rösner, B. Cordes, S. Bahn Müller, G. Homolya, D. Sakow, P. Schweyen, R. Wicht, M. Bröring, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 9967-9970.
- [20] H. Omori, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3540-3543.
- [21] H. Omori, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2978-2981.
- [22] M. Horie, Y. Hayashi, S. Yamaguchi, H. Shinokubo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5919-5923.
- [23] H. Omori, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7866-7870.
- [24] H. Omori, H. Shinokubo, *Organometallics* **2019**, *38*, 2878-2882.
- [25] H. Omori, S. Hiroto, Y. Takeda, H. Fliegl, S. Minakata, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4800-4805.
- [26] H. Fischer et al., *Synthese von Diiminoporphyrinen, I. Mitteilung* **1936**, 122-128.
- [27] a) Y. Matano, T. Shibano, H. Nakano, Y. Kimura, H. Imahori, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12879-12890; b) Y. Matano, T. Shibano, H. Nakano, H. Imahori, *Chem. Eur. J* **2012**, *18*, 6208-6216.
- [28] M. Yamamoto, Y. Takano, Y. Matano, K. Stranius, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1808-1820.
- [29] a) Y. Matano, D. Fujii, T. Shibano, K. Furukawa, T. Higashino, H. Nakano, H. Imahori, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3342-3349; b) F. Abou-Chahine, D. Fujii, H. Imahori, H. Nakano, N. V. Tkachenko, Y. Matano, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7328-7337.
- [30] S. Omomo, Y. Maruyama, K. Furukawa, T. Furuyama, H. Nakano, N. Kobayashi, Y. Matano, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2003-2010.

- [31] S. Omomo, R. Fukuda, T. Miura, T. Murakami, T. Ikoma, Y. Matano, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 740-745.
- [32] N. Pan, Y. Bian, T. Fukuda, M. Yokoyama, R. Li, S. Neya, J. Jiang, N. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8242-8244.
- [33] P. A. Stuzhin, O. G. Khelevina, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 41-86.
- [34] K. Schiwon, H.-D. Brauer, B. Gerlach, C. M. Müller, F.-P. Montforts, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1994**, *23*, 239-243.
- [35] H. M. Neu, J. Jung, R. A. Baglia, M. A. Siegler, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4614-4617.
- [36] B. Ramdhanie, C. L. Stern, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9447-9448.
- [37] D. P. Goldberg, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 626-634.
- [38] R. A. Baglia, M. Dürr, I. Ivanović-Burmazović, D. P. Goldberg, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5893-5895.
- [39] a) R. Orłowski, D. Gryko, D. T. Gryko, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3102-3137; b) K. Fujino, Y. Hirata, Y. Kawabe, T. Morimoto, A. Srinivasan, M. Toganoh, Y. Miseki, A. Kudo, H. Furuta, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 6855-6859.
- [40] A. Yagi, H. Shinokubo, *Chem. Eur. J.* **2020**, 1-5.
- [41] A. W. Johnson, I. T. Kay, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2336-2342.
- [42] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1124-1135.
- [43] N. Wachi, T. Kondo, S. Ito, S. Hiroto, J.-Y. Shin, H. Shinokubo, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 675-678.
- [44] M. Bröring, F. Brégier, E. Cónsul Tejero, C. Hell, M. C. Holthausen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 449-452.
- [45] D. Sakow, *Dissertation*, Braunschweig, **2014**.
- [46] B. Umasekhar, V. S. Shetti, M. Ravikanth, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 21100-21132.
- [47] H. Kamiya, T. Kondo, T. Sakida, S. Yamaguchi, H. Shinokubo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16129-16135.
- [48] A. Yamaji, S. Hiroto, J.-Y. Shin, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5064-5066.
- [49] Y. Matano, T. Shibano, H. Nakano, H. Imahori, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6208-6216.
- [50] mündliche Mitteilung von D. Sakow und J. Rösner.

- [51] G. W. Kenner, J. Rimmer, K. M. Smith, J. F. Unsworth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 332-340.
- [52] D. Sakow, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [53] J. Plotzitzka, *Masterarbeit*, Braunschweig, **2012**.
- [54] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5388-5390.
- [55] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Berlin, **2009**.
- [56] M. Bröring, *Synthesis*, **2000**, 1291-1294.
- [57] R. Wicht, S. Bahnmüller, A. Thüsing, B. Wolfram, M. Bröring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 41, 4477-4485.
- [58] T. E. Wood, A. C. Ross, N. D. Dalgleish, E. D. Power, A. Thompson, X. Chen, Y. Okamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9967-9974.
- [59] J. Rösner, *Dissertation*, Braunschweig, **2017**.
- [60] T. H. Ngo, W. van Rossom, W. Dehaen, W. Maes, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 439-443.
- [61] A. E. Meier-Callahan, H. B. Gray, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3605-3607.
- [62] M. Tsutsui, M. Ichikawa, F. Vohwinkel, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 854-855.
- [63] R. Paolesse, S. Licoccia, M. Fanciullo, E. Morgante, T. Boschi, *Inorganica Chim. Acta* **1993**, 302, 107-114.
- [64] M. L. Dean, J. R. Schmink, N. E. Leadbeater, C. Brückner, *Dalton Trans.* **2008**, 1341-1345.
- [65] M. Basato, A. Biffis, G. Martinati, C. Tubaro, A. Venzo, P. Ganis, F. Benetollo, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, 355, 399-403.
- [66] J. Capar, J. Conradie, C. M. Beavers, A. Ghosh, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 3452-3457.
- [67] A. Ghosh et al., *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3798-3881.
- [68] M. Sharma, A. L. Ticho, L. Samankumara, M. Zeller, C. Brückner, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 11490-11502.
- [69] D. J. Nurco, C. J. Medforth, T. P. Forsyth, M. M. Olmstead, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10918-10919.
- [70] K. E. Thomas, J. Conradie, L. K. Hansen, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3247-3251.

- [71] P. Schweyen, K. Brandhorst, R. Wicht, B. Wolfram, M. Bröring, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 8213-8216.
- [72] K. E. Thomas, A. B. Alemayehu, J. Conradie, C. M. Beavers, A. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1203-1214.
- [73] Joseph W. Lauher and James A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148-5152.
- [74] M. O. Senge, W. W. Kalisch, S. Runge, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1345-1352.
- [75] A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2735-2748.
- [76] E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 105-112.
- [77] W. Fendt, *Die heronische Formel für die Dreiecksfläche* **2005**, 1-11.
- [78] F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, G. Grandolini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 332-337.
- [79] C. Foroutan-Nejad, A. Ghosh, *ACS omega* **2018**, *3*, 15865-15869.
- [80] J. Braun, C. Hasenfratz, R. Schwesinger, H.-H. Limbach, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2302-2304.
- [81] T. M. Krygowski, M. A. R. Matos, *Aromaticity in Heterocyclic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [82] H.-S. He, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, 976-977.
- [83] L. D. Sparks, C. J. Medforth, M. S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, and J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581-592.
- [84] R. Pak, W. R. Scheidt, *Acta Cryst. C* **1991**, *47*, 431-433.
- [85] <http://www.hunter.cuny.edu/chemistry/faculty/Mike/drain-group/homepage/research-links/porphyrin-databases/uv-vis-database>, aufgerufen am 23.06.2020.
- [86] W. R. Hagen, *Biomolecular EPR spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [87] H. Yokoi, M. Iwaizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1489-1492.
- [88] T. Namiki, A.-S. Motoko, K. Youkoh, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 733-742.
- [89] W. R. Scheidt, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, *The Porphyrin Handbook* Vol. 3, Academic Press, San Diego **2000**.
- [90] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. and Bond.*, Vol. 64, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1987**.
- [91] a) S. Will, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J.-P. Gisselbrecht, C. Hauptmann, M. Bernard, M. Gross, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 357-361; b) C. Brückner, R. P. Briñas, J. A. Krause Bauer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4495-4497;

- c) I. Luobeznova, L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 8, 1724-1732.
- [92] E. Riedel, C. Janiak, *Allgemeine und anorganische Chemie*, 3. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2015**.
- [93] T. Ito, Y. Hayashi, S. Shimizu, J.-Y. Shin, N. Kobayashi, H. Shinokubo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 8542-8545.
- [94] a) David L. Cullen and E. F. Meyer Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2095-2102;
b) T. D. Brennan, W. R. Scheidt, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3919-3924.
- [95] E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2342-2347.
- [96] A. B. Alemayehu, H. Vazquez-Lima, C. M. Beavers, K. J. Gagnon, J. Bendix, A. Ghosh, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11093-11096.
- [97] A. C. Young, J. Dragavon, T. Strovas, T. Molter, L. Zheng, L. Burgess, A. K.-Y. Jen, M. E. Lidstrom, D. R. Meldrum, *IEEE Sensors J.* **2007**, 7, 931-936.
- [98] K. R. Graham, Y. Yang, J. R. Sommer, A. H. Shelton, K. S. Schanze, J. Xue, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5305-5312.
- [99] J. R. Sommer, A. H. Shelton, A. Parthasarathy, I. Ghiviriga, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5296-5304.
- [100] L. R. Milgrom, R. N. Sheppard, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Polyhedron Vol. 7* **1988**, 1, 57-61.
- [101] A. Hazell, *Acta Cryst. C* **1984**, 40, 751-753.
- [102] D. Sil, S. P. Rath, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16195-16211.
- [103] S. Bhowmik, S. K. Ghosh, S. P. Rath, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4790-4792.
- [104] M. A. Sainna, D. Sil, D. Sahoo, B. Martin, S. P. Rath, P. Comba, S. P. de Visser, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1919-1930.
- [105] L. A. Yatsunyk, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 757-777.
- [106] D. Sahoo, S. P. Rath, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 16790-16793.
- [107] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymer.* **1997**, 43, 757-777.
- [108] L. Simkhovich, N. Galili, I. Saltsman, I. Goldberg, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2704-2705.
- [109] R. Weiss et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 781-782.
- [110] R. A. Scott. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2011**.
- [111] L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5433-5439.

- [112] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **1958**, 1, 233-240.
- [113] J. Telser, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1501-1515.
- [114] T. R. Holman, C. Juarez-Garcia, M. P. Hendrich, L. Que, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7611-7618.
- [115] K. Nakamura, A. Ikezaki, Y. Ohgo, T. Ikeue, S. Neya, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10299-10307.
- [116] P. Gütllich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 133-144.
- [117] A. Scheja, *Dissertation*, Braunschweig, **2013**.
- [118] K. Burda, A. Hryniewicz, H. Kotoczek, J. Stanek, K. Strzatka, *Biochem. Biophys. Acta* **1995**, 1244, 345-350.
- [119] S. Köhler, *Dissertation*, Marburg, **2007**.
- [120] J. L. Sessler, A. Gebauer, E. Vogel, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook* Vol. 2, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [121] R. S. Armstrong, G. J. Foran, T. W. Hambley, *Acta Cryst. C* **1993**, 49, 236-238.
- [122] a) A. Tulinsky and Betty M. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3647-3651; b) M. Bröring, C. Hell, C. D. Brandt, *Chem. Commun.* **2007**, 1861-1862.
- [123] F. Paulat, V. K. K. Praneeth, C. Näther, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2835-2856.
- [124] J. Rösner, *Masterarbeit*, Braunschweig, **2013**.
- [125] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [126] S. Phillips, B. C. Noll, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 922-929.
- [127] Richard Koerner, Marilyn M. Olmstead, Pamela M. Van Calcar, Krzysztof Winkler, Alan L. Balch, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 982-988.
- [128] F. A. Walker, U. Simonis, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2011**.
- [129] R. J. Abraham, I. Marsden, L. Xiuqing, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 1051-1057.
- [130] A. Wolberg, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2982-2991.
- [131] Q. Liu et al., *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 277-287.
- [132] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2006**.
- [133] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, M. Parrinello, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 11-17.
- [134] W. Robert Scheidt, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8281-8288.

- [135] W. R. Scheidt, J. A. Cunningham, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 8291-8294.
- [136] P. N. Dwyer, J. W. Buchler, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2789-2795.
- [137] J. Kaduk, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1875-1880.
- [138] R. G. Little, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4440-4446.
- [139] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4447-4452.
- [140] Y. Cao, J. L. Petersen, A. M. Stolzenberg, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5173-5179.
- [141] Z. Ou, J. Shen, J. Shao, W. E. M. Gałeczowski, D. T. Gryko, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2775-2786.
- [142] R. Williams, W. P. Jencks, F. H. Westheimer, pKa-Values, 1-33.
- [143] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
- [144] P. Schweyen, *Dissertation*, Braunschweig, **2016**.
- [145] W. Kaim, A. Klein, S. Best, A. L. Crumbliss, L. Dunsch, M.-A. Haga, F. Hartl, C. P. Kubiak, R. Winter, L. J. Yellowlees et al., *Spectroelectrochemistry*, RSC, Cambridge, **2008**.
- [146] R. Wicht, S. Bahn Müller, K. Brandhorst, P. Schweyen, M. Bröring, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 583-588.
- [147] R. Wicht, *Dissertation*, Braunschweig, **2015**.
- [148] K. M. Kadish, E. Van Caemelbecke, P. Boulas, F. D'Souza, E. Vogel, M. Kisters, C. J. Medforth, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4177-4178.
- [149] D. Chang, T. Malinski, A. Ulman, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 817-824.
- [150] Z. Ou, P. Chen, K. M. Kadish, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11272-11276.
- [151] B. Gao, Z. Ou, X. Chen, S. Huang, B. Li, Y. Fang, K. M. Kadish, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, 18, 1131-1144.
- [152] P. Zanello, F. Fabrizi de Biani, C. Nervi, *Inorganic electrochemistry. Theory, practice and application*, 2. Aufl., RSC, Cambridge, **2012**.
- [153] Y. Fang, Z. Ou, K. M. Kadish, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3377-3419.
- [154] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [155] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 64, 112-122.
- [156] a) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343-350; b) M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Cascarano,

- C. Cuocci, C. Giacobazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 306-309.
- [157] G. M. Sheldrick et al., *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [158] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849-854.
- [159] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 194-201.
- [160] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466-470.
- [161] A. S. Stefan Stoll et al., *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55.

Publikationen:

Tagungsbeiträge

V. Kuhn, S. Bahn Müller, P. Schweyen, M. Bröring: 10-Azacorrole mit aromatischer *N*-Substitution (Poster), 18. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, Göttingen, **2015**.

V. Kuhn, Ç. Baş, S. Bahn Müller, M. Bröring: Towards Supramolecular 10-heterocorroles (Poster), CaSuS-SeLeCa-Joint-Workshop, Bielefeld, **2017**.

V. Kuhn, Ç. Baş, S. Bahn Müller, M.-K. Zaretske, M. Bröring: Synthesis and Protonation Studies of 10-Azacorroles (Poster), Niedersächsisches Katalyse Symposium, Göttingen, **2018**.

V. Kuhn, Ç. Baş, S. Bahn Müller, M.-K. Zaretske, M. Bröring: Synthesis of metallated 10-Azacorroles (Poster), 10. International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, München, **2018**.